

Parameterfrie atomskalaberegninger på innskuddsmetall-dopet ZnO

*En sammenlignende studie av wurtzitt ZnO
med metalldefekter og oksygenvakanser for
forbedring av termoelektriske egenskaper*

B.Sc. Petter Simonsen



Masteroppgave ved Fysisk institutt under programmet
Materialer, Energi og Nanoteknologi

UNIVERSITETET I OSLO

31. mai 2012

Parameterfrie atomskalaberegninger på innskuddsmetalldopet ZnO

*En sammenlignende studie av wurtzitt ZnO med
metalldefekter og oksygenvakanser for forbedring
av termoelektriske egenskaper*



Figur 1: Nanostruktur av krystallinsk wurtzitt ZnO syntetisert via VLS-metode. Bildet er tatt med SEM [1]

“Gjør det kortfattet slik at de leser det, tydelig slik at de setter pris på det,
billedlig slik at de husker det, men framfor alt presist slik at de veiledes av det.”

Joseph Pulitzer (1847-1911), fritt oversatt

© Petter Simonsen – Fysisk institutt, Det matematisk-naturvitenskaplige fakultet,
Universitetet i Oslo

2012

Parameterfrie atomskalarberegninger på innskuddsmetalldopet ZnO

*En sammenlignende studie av wurtzitt ZnO metalldefekter og oksygenvakanser for forbedring
av termoelektriske egenskaper*

Petter Simonsen

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Innskuddsmetalldopet wurtzitt ZnO med og uten oksygenvakans er studert med *ab-initio* totalenergikalkulasjoner i grunntilstanden. Formålet med oppgaven var å få en overflatisk forståelse for hvilke av innskuddsmetallene som egner seg som dopanter i ZnO mht termoelektriske egenskaper. Metoden som er benyttet er DFT med GGA-funksjonal og potensial av typen PAW-PBE implementert i programpakken VASP. Supercellemetoden er benyttet på alle systemer, konverget til 72 atomer i hver supercelle. Alle strukturer er relaxert slik at ingen Hellman-Feynman-krefter overstiger 0.05 eV/Å, og fysiske parametere konverget mht *cut-off* energi og **k**-punkter. Det er benyttet en **k**-punktsnettverk på 3×3×3 **k**-punkter.

Resultatet av kalkulasjonene uten oksygenvakans viste:

- Relativt stabile systemer (under 1 eV) mht totalenergi for følgende defekter i ZnO:
 - $\text{Sc}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Co}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Ni}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}, \text{Y}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Zr}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{Mo}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Ag}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Ag}_{\text{Zn}}^{\prime}$ og $\text{Cd}_{\text{Zn}}^{\times}$
- Nokså stabile systemer (fra 1.0 til 2.0 eV) mht totalenergi for følgende defekter i ZnO:
 - $\text{Ti}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Cr}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Mn}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Nb}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Mo}_{\text{Zn}}^{\times}$ og $\text{Pd}_{\text{Zn}}^{\times}$
- Ustabile systemer (over 2.0 eV) mht totalenergi for følgende defekter i ZnO:
 - $\text{Sc}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Ti}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{V}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Cr}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Mn}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Y}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Zr}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Tc}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Tc}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{Ru}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Ru}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{Rh}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Rh}_{\text{Zn}}^{\prime}$ og $\text{Pd}_{\text{Zn}}^{\prime}$

En kvalitativ vurdering av tilstandstetthetene tilsa at:

- Følgende stabile og nokså stabile systemer viser potensial for forbedring (til en viss grad) av termoelektriske egenskaper:
 - $\text{Ti}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet\bullet}, \text{Cr}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Mn}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\bullet}, \text{Co}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Ni}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Mo}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet\bullet}$ og $\text{Pd}_{\text{Zn}}^{\times}$

For metallsubstituent med oksygenvakans i wurtzitt ZnO ble posisjonen til vakansen bestemt relativt til metallsubstituenten. For substitusjon med Mn, Cu og Cd viste resultatene at v_{O} satte seg som nærmeste nabo. For Y satte v_{O} seg lengst bort fra substituenten. Resultatet av kalkulasjonene viste at alle defektdannelsesenergiene til oksygenvakans i metallsubstituert wurtzitt ZnO er høye (bortsett fra for $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) samt at det ikke gir noen forbedring av termoelektriske egenskaper ved kvalitativ vurdering. For wurtzitt ZnO dopet med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ble defektdannelsesenergien beregnet til under 0 eV, og tilstandstettheten viste markant p-type ledning i materialet.

Forord

Denne masteroppgaven ble skrevet som et bidrag til THERMEL-prosjektet ved forskergruppa for Strukturfysikk ved Fysisk institutt ved Universitetet i Oslo. Arbeidet er gjort i perioden august 2010 til juni 2012.

Jeg vil først rette en stor takk til min veileder, Professor II Dr. Ole Martin Løvvik, for å gi meg muligheten til å utføre masteroppgaven under han og i samarbeid med hans forskergruppe. Du har gitt meg mye god veiledning og stilt kritiske spørsmål som har bidratt til en dypere forståelse av emnet. Jeg vil også takke Ph. D.-student Tor Svendsen Bjørheim og M. Sc.-student Fabian Leonardo Martinez Bernal for mange gode og oppklarende diskusjoner. En takk går også til bidragsyterne i THERMEL-prosjektet for strukturerte og innholdsrike møter.

Dernest vil jeg spesielt takke mine medstudenter ved Kjemisk Institutt, Michael Getz og Henrik Sønsteby, for både faglig og mindre faglig støtte. Det har vært en glede å studere sammen med dere de siste fem årene. Jeg vil i tillegg rette en takk Øyvind Sebusæter for moralsk støtte gjennom studietiden.

Jeg vil videre takke mine venner og min familie for deres uvurderlige støtte gjennom hele utdannelsen. En spesiell takk til min far, Jan Erik Simonsen, for korrekturlesing av masteroppgaven.

Til slutt, og sannsynligvis mest, vil jeg takke min kjære samboer, Maja Køteles, for evig støtte og tålmodighet gjennom studiet, og da spesielt de siste to årene.

Takk.

Petter Simonsen

Forkortelser

ASA	-	Atomic sphere approximation
B3LYP	-	Becke-three parameter-Lee-Yang-Parr (DFT functional)
BLYP	-	Becke-Lee-Yang-Parr (DFT functional)
BZ	-	Brillouin zone
DFT	-	Density functional theory
EDXD	-	Energy dispersive x-ray diffraction
EMF	-	Electromotoric force
FET	-	Field effect transistor
FFT	-	Fast fourier transform
GGA	-	Generalized gradient approximation
ICSD	-	International crystal structure database
IRSE	-	Infrared spectroscopic ellipsometri
LA	-	Longitudinal acoustic
LBM	-	Conduction band minimum
LCAO	-	Linear combination of atomic orbitals
LDA	-	Local density approximation
LMTO	-	Linear muffin-tin potential
LO	-	Longitudinal optic
PAW	-	Projected agumented wave
PBE	-	Perdew-Burke-Ernzerhof
PES	-	Photoemission spectroscopy
PW	-	Plane wave
PW-91	-	Perdew-Wang-91 (functional)
RMM-DIIS	-	Residual minimization-direct inversion in the iterative subspace (algorithm)
RPA	-	Random phase approximation
SCF	-	Self-consistent field
SCK	-	Supercell correction
SIC-PP	-	Self interaction correction pseudo potential
SThM	-	Scanning thermal microscopy
TA	-	Transversal acoustic
TO	-	Transversal optic
VASP	-	Vienna ab-initio simulation package
VBM	-	Valence band maximum
XC	-	Exchange-correlation
XPS	-	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	-	X-ray diffraction
X α	-	X-alpha theory within LDA

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	V
Forord	VII
Forkortelser	IX
Innholdsfortegnelse	XI
1 Motivasjon.....	1
2 Sinkoksid.....	3
2.1 Egenskaper.....	3
2.1.1 Krystallstruktur.....	3
2.1.2 Elektronisk båndstruktur	5
2.1.3 Gittervibrasjoner.....	8
2.1.4 Termiske egenskaper.....	9
2.1.5 Elektriske egenskaper.....	11
2.2 Doping i sinkoksid.....	13
2.2.1 Donorer i ZnO	13
2.2.2 Akseptorer i ZnO.....	14
2.2.3 Ko-dopingmetoden.....	15
3 Defekter.....	17
3.1 Kröger-Vink notasjon	17
3.2 Punktdefekter.....	17
3.3 Defektdannelsesenergi.....	19
4 Termoelektrisitet	21
4.1 Termoelektriske egenskaper i halvledere	22
4.1.1 Termoelektrisk effekt	22
4.1.2 Elektrontransport.....	25
4.2 DFT-modellering av termoelektriske materialer	29
4.3 Utfordringer	30
5 Tetthetsfunksjonalteori (DFT).....	31
5.1 Prinsipp.....	31
5.1.1 Hohenberg-Kohn teoremene	31
5.1.2 Kohn-Sham likningene.....	32
5.2 Funksjonaler	33

5.2.1	LDA.....	34
5.2.2	GGA	35
5.3	VASP.....	36
5.3.1	Planbølger.....	37
5.3.2	Potensialer	38
5.3.3	Supercellemetoden	38
5.3.4	Filer i VASP	39
5.3.5	Koordinatvalg ZnO	41
6	Modelleringsresultater.....	43
6.1	Grunntilstandsberegninger på ZnO	43
6.1.1	Konvergenstest	43
6.1.2	Relaksering av enhetscellen	46
6.2	Grunntilstandsberegninger på metalldopet ZnO ved bruk av supercellemetoden, Zn _{n-1} MO _n	47
6.2.1	Størrelsekonvergens	47
6.2.2	Zn ₃₅ MO ₃₆ : Isovalent Substitusjon	49
6.2.3	Zn ₃₅ MO ₃₆ : Aliovalent Substitusjon.....	51
6.3	Dannelsesenergi for metalldefekter	53
6.3.1	Dannelsesenergi i grunntilstanden	54
6.4	Tilstandstettheter fra isovalent og aliovalent substitusjon av metallsubstituent.....	57
6.4.1	Svakt p-dopet.....	58
6.4.2	Svakt n-dopet.....	59
6.4.3	Sterkt n-dopet/Metallisk leder	60
6.4.4	Ingen markant doping.....	62
6.5	Modellering av metallsubstituert ZnO med oksygenvakans	63
6.5.1	Bestemmelse av vakansposisjon	63
6.5.2	Dannelsesenergi for metallsubstituert ZnO med oksygenvakans	67
6.5.3	Tilstandstettheter av relevante defekter i sinkoksid basert på stabilitet: MnZn × + vO × og CuZn/+ vO ••	68
6.5.4	Tilstandstettheter for mindre stabile systemer	70
7	Konklusjoner og fremtidig arbeid	75
7.1	Konklusjoner	75
7.1.1	Konvergens.....	75

7.1.2	Metallsubstituert ZnO	75
7.1.3	Metallsubstituert ZnO med oksygenvakans	77
7.2	Fremtidig arbeid	78
Appendiks		79
i)	Utleddning Transportegenskaper	79
ii)	Hohenberg-Kohn teorem: bevis.....	81
iii)	Tabell over kalkulerte metaller og metalloksider	82
Litteraturliste		83
Figurliste.....		89

1 Motivasjon

Det er for tiden stor interesse for termoelektriske materialer som tåler meget høye temperaturer. Bruksområdene til slike materialer er mange; radioisotopiske termoelektriske generatorer i romfart, termoelektrisitet fra solvarme og gjenbruk av spillvarme fra andre varmeutvinnende kilder, som forbrenningsmotorer o.l., for å nevne noen. Ved termoelektrisk utvinning av energi er effektiviteten til apparaturen avhengig av temperaturen den opererer i. Høyere temperatur gir høyere effektivitet, og øker termoelektrisk ytelse som er gitt av den dimensjonsløse ytelsesfaktoren (*the Figure of Merit*)

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda} \quad \text{Likn. 1.1}$$

hvor σ er elektrisk konduktivitet, S er termoeffekt (Seebeck-koeffisient), T er temperatur og λ er termisk konduktivitet gitt summen av bidrag fra elektroner, λ_e , og bidrag fra gitteret, λ_L , i materialet. I denne sammenheng er det naturlig å bruke halvledere med store båndgap da de viser seg å være gode termoelektriske materialer.

ZnO er et oksid av slik karakter, med et smeltepunkt på rundt 1500 K. I den senere tid har interessen for dopet sinkoksid som termoelektrisk materiale hatt en sterk økning [2-8]. Det viser seg at nanostrukturer av ZnO har et stort potensial kontra bulk med tanke på transportegenskaper. Allikevel er det relevant å se på ulike bulkstrukturer i første omgang, for så å optimalisere systemet ved begrensning av dimensjoner.

Ved bruk av kvantemekaniske beregningsverktøy er det mulig å gjøre beregninger på mange virtuelle systemer uten for høy kostnad. Det finnes muligheter som ikke er praktisk på et laboratorium. Innenfor kvantemekaniske beregninger er det også mange metoder å velge mellom. Metoden som egner seg best til faststoffsystemer er tetthetsfunksjonalteori (DFT), som baserer seg på en revolusjonerende oppdagelse gjort av de tyske vitenskapsmennene Hohenberg og Kohn tidlig på 60-tallet. Istedenfor å beskrive bølgefunksjonen eksakt, holder det med å beskrive tilstandstettheten av elektronene eksakt. Alle egenskaper til materialet kan i prinsippet beskrives av elektrontettheten. Det er derimot ikke alltid like lett å gjøre dette, derfor er det utviklet forskjellige programpakker som utfører kalkulasjoner av elektrontettheten på forskjellige måter. Grunnprinsippet er det samme.

I denne oppgaven er det fokusert på ZnO dopet med innskuddsmetaller fra periode fire og fem i periodesystemet. Samtidig er oksygeninnholdet i ZnO variert i form av en oksygenvakans. Målet er å vise en forbedring i de termoelektriske egenskapene ved metallsubstitusjon, og se hvilken effekt oksygenvakanser har på slike systemer. Oppgaven er teoretisk, og benytter DFT-programmeringspakken *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) for modellering av alle strukturer.

Kapittel 2-4 tar for seg teori og litteratur rundt materialet ZnO, defektkjemi og termoelektriske egenskaper. I kapittel 5 er teorien bak DFT beskrevet samt noen metoder som kan brukes videre i oppgaven. Kapittel 6 omhandler alle beregningsresultater og diskusjon rundt disse. Det siste kapittelet, kapittel 7, er en sammenfattende konkluderende del med diskusjon rundt hva som kan gjøres videre.

I hele oppgaven er . benyttet som desimalskiller, selv om oppgaven er skrevet på norsk.

2 Sinkoksid

2.1 Egenskaper

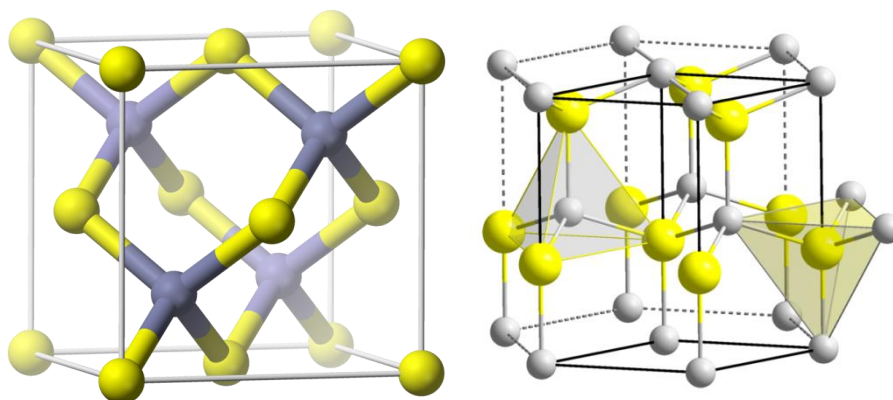
Dette kapittelet tar for seg noen av egenskapene til sinkoksid som er relevante for oppgaven. En god start er å se på hvilke krystallstrukturer sinkoksid kan danne, for så å fortsette med båndstruktur, termiske egenskaper og elektriske egenskaper. Det meste av teori i dette kapittelet er hentet fra boken *Zinc Oxide* av Hadis Morkoç og Ümit Özgür[9].

2.1.1 Krystallstruktur

Halvledere av typen II-VI krystalliserer som regel enten i kubisk sinkblendestruktur der fire kationer er bundet til ett anion i hjørnene av et tetraeder, eller heksagonal wurtzittstruktur der fire anioner er bundet til ett kation i hjørnene av et tetraeder. Den tetraedriske koordinasjonen gir typisk sp^3 -hybridiserte kovalente bånd, men har også en betydelig ionisk karakter som gir båndgap større enn hva en ville forvente av rene kovalente forbindelser. ZnO er intet unntak. Dette oksidet ligger i grensen mellom kovalent og ionisk halvleder og krystalliserer enten i sinkblende (sfaleritt, B2), wurtzitt (B4) eller "Rochelle salt" (Seignette salt, B1). De to førstnevnte polytypene er vist i Figur 2. Under standardbetingelser er wurtzitt den mest stabile strukturen, men ZnO kan også stabiliseres med et kubisk substrat å danne sfaleritt. Ved høyt trykk kan en få dannet Seignette salt.

Videre i oppgaven behandles kun den mest stabile strukturen, wurtzitt. Den har en heksagonal enhetscelle med ideelle gitterparametere a og c i forholdet $c/a = \sqrt{8/3}$ og tilhører romgruppen $P6_3mmc$ i Hermann-Mauguin notasjon (nummer 186).

ZnO har vært av interesse i flere tiår og det finnes mange publiserte artikler hvor gitterparametere er utforsket, både teoretisk og eksperimentelt [10-13]. Tabell 1 viser kalkulerte, målte og ideelle gitterparametere, samt forholdet c/a . Parameterne a og c ligger hhv i området 3.2475-3.2501 Å og 5.2042-5.2075 Å. Avviket fra de ideelle gitterparameterne i Tabell 1 skyldes gitterstabilitet og ionisitet som kan komme av temperaturdifferanser og materialrenhet. Defekter som sink *antisites*, oksygenvakanser og dislokasjoner gir også en økning i gitterkonstanten.



Figur 2: Krystallstruktur av ZnO polytyper. Fra venstre: sinkblende og wurtzitt

Tabell 1: Målte og kalkulerte gitterparametere i wurtzitt ZnO

Wurtzitt			
a (Å)	c (Å)	c/a	Referanse
		1.633	Ideell
3.496	5.2042	1.6018	a
3.2501	5.2071	1.6021	b
3.286	5.241	1.595	c
3.2498	5.2066	1.6021	d
3.2475	5.2075	1.6035	e
3.2497	5.206	1.602	f
		1.593	g
		1.600	h

^aMålt med XRD [14]

^bMålt med XRD [15]

^cKalkulert ved bruk av ab-initio LCAO-metode, hovedsakelig basert på Hartree-Fock hamiltonian, med et fullelektron gaussisk basissett [16]

^dMålt med EDXD [17]

^eMålt med XRD [18]

^fMålt med XRD [13]

^gKalkulert ved bruk av *first-principle* periodisk Hartree-Fock LCAO-program [19]

^hab-initio kalkulasjoner gjennom Berry-fasen og Wannier-funksjonstilnærming [20]

2.1.2 Elektronisk båndstruktur

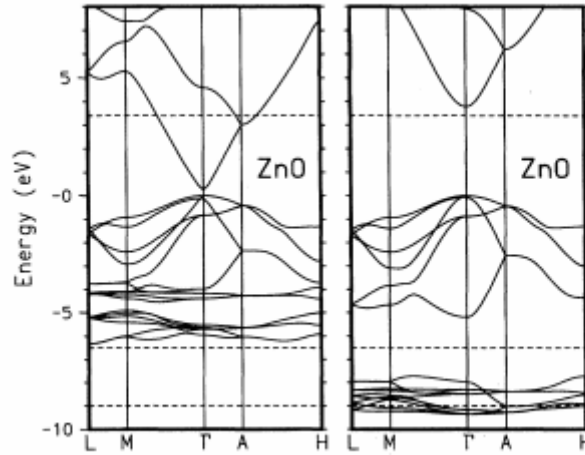
Båndstrukturen i en halvleder er essensiell ved bestemmelse av potensialet til strukturen. Samtidig er kunnskap om båndstrukturen viktig ved vurdering av hvorvidt halvlederen kan legges til forbindelsene som allerede er i bruk i teknologiske applikasjoner. Det er gjort flere studier på dette punktet, både eksperimentelt og teoretiske.

Røntgen- og UV-refleksjon/absorpsjon samt emisjonsteknikker er konvensjonelt benyttet for å måle elektronisk kjernenivå i metaller/oksider. De aktuelle metodene måler overgangsenergien mellom elektroniske nivåer. En annen viktig teknikk som blir brukt, er fotoelektron-spektroskopi (PES). Denne teknikken gir et spekter over elektronemisjonsenergien fra kjernenivå uten uelastisk spredning. De første eksperimentene som målte energien til kjerneelektroner i ZnO ble gjort med røntgenindusert fotoelektron-spektroskopi (XPS) [21].

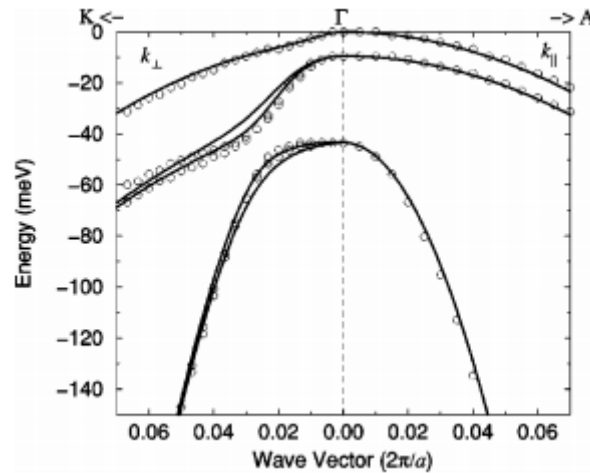
Av teoretiske arbeider er beregningsmetoder som DFT og hybrid-DFT brukt for bestemmelse av båndstrukturen i ZnO. Som regel er de teoretiske beregningene basert på lokale tetthetsfunksjonaler (LDA) og høyere orden av tetthetsfunksjonaler som GGA. Om d-elektroner blir behandlet som kjerneelektroner i wurtzitt ZnO, så viser seg at LDA underestimerer gitterkonstanter opp til 18 prosent. Dette problemet forsvinner om d-elektroner blir tatt med som valenselektroner og får da mer nøyaktige resultater sammenlignet med eksperimentelle verdier. Et annet problem er underestimering av båndgap. Den eksperimentelle verdien er $E_g^{\text{exp}} \sim 3.4$ eV, mens LDA gir resultater så lavt som $E_g^{\text{LDA}} = 0.23$ eV. Det er blitt foreslått å legge til dominerende selv-interaksjonskorreksjoner som alternativ i II-VI halvledere [22]. Ved innkorporering av dette i LDA viser det seg at båndstrukturen blir mer nøyaktig og størrelsen på båndgapet nærmer seg den eksperimentelle verdien. Sammenligning av vanlig LDA og LDA med selv-interaksjonskorreksjon i pseudopotensialet (SIC-PP) er vist i Figur 3. Grunnen til at båndgapet åpnes opp ved bruk av SIC-PP er fordi d-båndene skiftes mye ned i energi. Spredning og båndbredde av O 2p bånd er også endret. Kalkulasjoner gjort med SIC-PP er mer samstemte med eksperimentelle resultater enn hva vanlig PP er.

Valensbåndet til wurtzitt ZnO består av tre tette bånd, normalt referert til som A, B og C, i nærheten av gammapunktet. Figur 4 viser valensbåndet til ZnO rundt gammapunktet kalkulert med atomkuleapproksimasjon (ASA) og lineærisert *muffin-tin* orbital-metode (LMTO)

innenfor LDA. Splittelsesenergien mellom båndene A, B og C viser seg å være små; $E_{AB} = 10$ meV og $E_{BC} = 34$ meV. De kalkulererte splittelsesenergiene er i godt samsvar med eksperimentelle resultater, som er $E_{AB} = 9.5$ meV og $E_{BC} = 39.7$ meV [23]. Det eksperimentelle båndgapet er $E_g = 3.437$ eV [23].



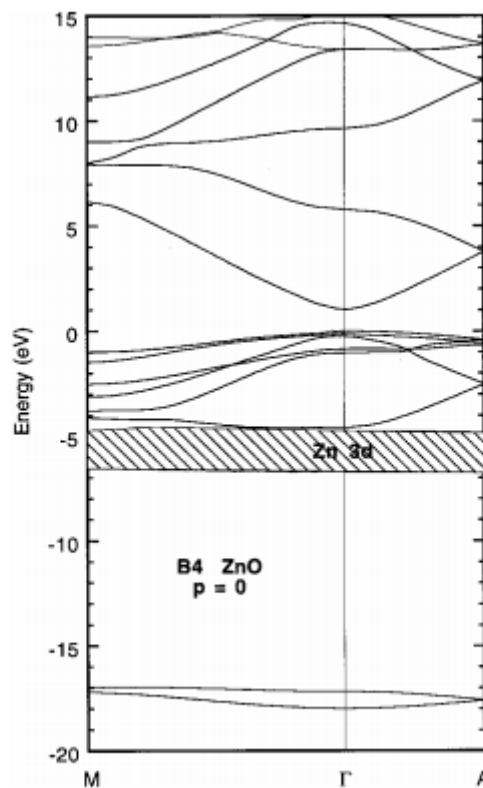
Figur 3: Båndstruktur av ZnO kalkulert ved bruk av LDA. Venstre bilde viser kalkulasjon med vanlig pseudopotensial (PP). Høyre bilde viser kalkulasjon gjort med SIC-PP [22]



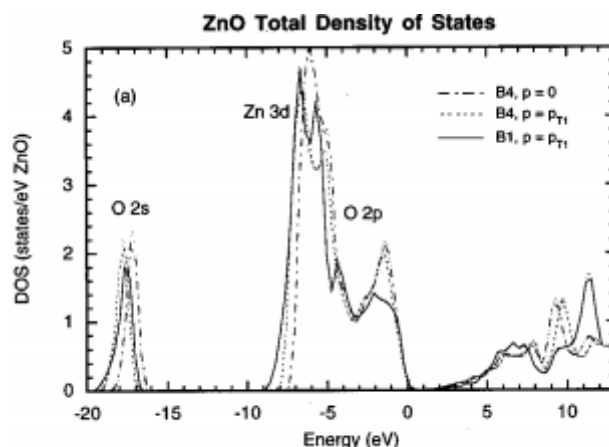
Figur 4: Valensbånd av ZnO kalkulert ved bruk av ASA med LMTO-metode innenfor LDA. [24]

For å forstå transportegenskapene og eksempelvis regne ut det optiske bidraget i halvledere må effektiv masse, som er en av de viktigste egenskapene i halvlederfysikk, være kjent for hvert elektrisk bånd som er med i prosessen. Den effektive massen kan beregnes ved bruk av utregninger *ab-initio* på den elektroniske båndstrukturen som allerede nevnt. Tetthetsfunksjonalteori innenfor LDA, som er hyppig brukt til dette formålet, underestimerer effektiv masse og båndgap. Ved bruk av DFT er det viktig å huske dette.

Det er også benyttet andre metoder for kalkulasjon av elektronisk båndstruktur i wurtzitt ZnO. Jaffe *et al* [25] har brukt DFT innenfor generalisert gradientapproximasjonen (GGA) sammen med optimaliserte gaussiske basissett og ved ekspansjon av krystallorbitaler og periodisk elektrontetthet for dette formålet. Kalkulasjoner er gjort over flere størrelser på enhetscellen og ved forskjellig trykk. Elektronisk båndstruktur fra dette er vist i Figur 5 og total tilstandstetthet i Figur 6. Det er observert at den maksimale høyden til toppen av det øvre valensbåndet i wurtzitt ZnO reduseres noe, samt minker noe i energi. Toppene som stammer fra O 2s- og Zn 3d-tilstander stekkes litt ut og øker litt i energi. Det oppstår også en splitting av Zn 3d-tilstander. En kan også se at en faseovergang fra B4- til B2-struktur gir enda lavere topper samt en minkning i bredde for Zn 3d-tilstanden. Ved å øke trykket ytterligere vil det skje en faseovergang fra B2-struktur til B1-struktur som vil gi en økning i bredden av valensbåndet. Det gir også en kraftig økning i toppene av Zn 3d-tilstander og toppene som stammer fra O 2s-bånd flytter seg ned i energi samt blir bredere. Det er to argumenter for dette. En er at avstand til nærmeste naboatom endrer seg da de påvirkes av overlapp og båndbredder. En annen er at symmetrien til strukturen endres da dette påvirkes av p-d-hybridisering og båndrepulsjon.



Figur 5: Elektronisk båndstruktur av wurtzitt ZnO (B4-struktur) ved $p=0$, kalkulert med DFT med GGA-funksjonal. Etter Jaffe *et al* [25]



Figur 6: Total tilstandstetthet (DOS) kalkulert med DFT med GGA-funksjonal. Både B4 struktur ved $p=0$ og $p=p_{Ti}$ samt B1-struktur ved $p=p_{Ti}$ vises. Etter Jaffe *et al* [25]

2.1.3 Gittervibrasjoner

For å forstå de termiske og elektriske egenskapene i ZnO er det nødvendig å studere gittervibrasjonene i materialet. Dette er egenskaper som kommer fra vibrasjon av atomene i strukturen. Vibrasjonelle tilstander er meget sensitive for krystalldefekter, spenning innad i materialet og dopanter. Deres frekvens og frekvensutbredning kan brukes til å bestemme viktige egenskaper i halvledere. Disse vibrasjonene kalles fononer. Fonontilstandene i materialet er direkte relatert til dielektrisk konstant og varmeledningsevnen til gitteret. Det er derfor viktig å ha kunnskap om hva disse gjør med materialet.

Antall fonontilstander i en struktur er gitt ved $3N$, der N er antall atomer i enhetscellen. Wurtzitt ZnO har fire atomer i enhetscellen og derfor 12 fonontilstander; én longitudinal akustisk (LA), to transverselle akustiske (TA), tre longitudinelle optiske (LO) og seks transverselle optiske (TO).

For den heksagonale strukturen C_{6v}^4 ($P6_3mmc$) forutsier gruppeteori at det skal finnes åtte sett av normale fonontilstander ved gammapunktet ($\mathbf{k}=0$). Disse er $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$, hvor ett sett av A_1 og E_1 tilstander er akustiske, og de resterende seks sett er optiske tilstander. For å finne disse tilstandene i krystallen benyttes en kombinasjon av ramanspektroskopi og infrarød spektroskopi. Det er også gjort teoretiske beregninger på fonontilstander. Resultater samt fononsymmetri er vist i Tabell 2.

Tabell 2: Fonontilstandfrekvenser (enhet cm^{-1}) av wurtzitt ZnO fått fra infrarød spektroskopisk ellipsometri (IRSE) og ramanspredningsmålinger med sammenligning til teoretiske beregninger

Symmetri	Ramanspektroskopi	Infrarød spektroskopi	Teoretiske beregninger
A ₁ -TO	380(2) ^a , 379(2) ^b , 380 ^c , 380 ^d , 378 ^e , 380 ^f	380 ^g , 376.5 ^j	382 ^h , 386 ⁱ
E ₁ -TO	409(2) ^a , 410(2) ^b , 407 ^c , 413 ^d , 409.5 ^e	409.1(0.9) ^a , 408.2(0.3) ^b , 412 ^g , 410.7 ^j	316 ^h , 407 ⁱ
A ₁ -LO	574 ^c , 576 ^e , 579 ^d , 579 ^f	574.5(0.3) ^a , 577.1(0.4) ^b , 470 ^g , 574.1 ^j	548 ^h
E ₁ -LO	587(2) ^a , 591(2) ^b , 583 ^c , 588 ^e , 591 ^d	588.3(0.7) ^a , 592.1(0.2) ^b , 591 ^g , 590.4 ^j	628 ^h
E ₂ -lav	102(1) ^a , 102(1) ^b , 101 ^c , 101 ^d , 98 ^e , 99 ^f		126 ^h , 98 ⁱ
E ₂ -høy	438(1) ^a , 437(1) ^b , 437 ^c , 444 ^d , 437.5 ^e , 438 ^f		335 ^h , 433 ⁱ
B ₁ -lav			261 ^k
B ₁ -høy			552 ^k

^a ZnO epilag grodd på safir. Feil i parentes for infrarød spektroskopi representerer 90 % trygghetsmargin. Feil i ramanspektroskopi er bestemt av oppsettet [26]

^b Bulk ZnO. Feilkilder i parentes representerer 90 % trygghetsmargin[26].

^c Ramanspredning på enkrystall ZnO[27].

^d Ramanspektra av ZnO[28]

^e Ramaspektra [29]

^f Ramanspektra av ZnO tynnfilm[30]

^g IR-refleksjon[31]

^h Atomistiske kalkulasjoner basert på interatomisk par-potensial innenfor skallmodelltilnærmingen[32]

ⁱ Kalkulasjon[33]

^j Generalisert IRSE på a-plan ZnO på r-plan safir [34]

^k ab-initiokalkulasjoner[35]

Fonontilstander i materialer er viktige med tanke på de termoelektriske egenskapene til systemet. Dette er på grunn av spredningsmekanismer i gitteret som har innvirkning på varmeledningsevne og elektrisk ledningsevne. Det vil bli mer diskusjon rundt termoelektriske egenskaper i kapittel 4.

2.1.4 Termiske egenskaper

Som i alle andre faste materialer er også atomene i ZnO i konstant oscillasjon omkring deres likevektspunkt ved temperaturer over null kelvin. Disse oscillasjonene er definert av fononer, som ble forklart i forrige kapittel. Amplituden på fononene økes med temperaturøkning, og de termiske egenskapene til materialet bestemmer hvilke responser det har for temperaturforandringer. Termisk ekspansjon, spesifikk varme og pyroelektrisitet er standard materialeegenskaper som definerer den lineære sammenhengen mellom mekaniske, elektriske

og termiske variable. Disse termiske egenskapene og varmeledningsevnen avhenger av temperaturen fra omgivelsene. Den beste temperaturen for å utforske effektene er smeltetemperaturen, som for ZnO er ~ 1975 K.

Varmeledningsevne, λ , er en kinetisk egenskap som kommer fra vibrasjonell, rotasjonell og elektronisk grad av frihet. Videre er det en viktig materialegenskap ved snakk om bruk i høytemperatur/høyeffektelektronikk. For rene krystaller er fonon-fonon spredning, som er proporsjonal med T^{-1} over Debye-temperaturen, den begrensede prosessen for varmeledningsevne. Punktdefekter i krystallen spiller også en essensiell rolle.

Gitterbidraget (fononspredningen) til varmeledningsevnen utledes fra kinetisk teori som [36]

$$\lambda_{gitter}(T) = \frac{1}{3} v_s C_{gitter}(T) L(T), \quad \text{Likn. 2.1}$$

hvor T er temperaturen, v_s er lydhastigheten (nesten uavhengig av temperatur), $C_{lattice}(T)$ er gitterets spesifikke varme og $L(T)$ er midlere frie veilengde til fononet. I de fleste materialer vil $\lambda(T)$ først øke med temperaturen til den når et maksimum, λ_{max} , ved en karakteristisk temperatur, T_{ch} , for så å avta. Ved lave temperaturer er L relativt lang og dominert av defekter eller endelig krystallstørrelse. $C_{gitter}(T) \sim (T/\theta_D)^3$, hvor θ_D er Debyetemperaturen. Ved økning av temperatur vil $C_{gitter}(T)$ bli mer og mer mettet. Intrinsiske temperaturavhengige umklappprosesser vil dominere og da minske L .

Det elektroniske bidraget til den termiske ledningsevnen er gitt ved [37]

$$\lambda_e(T) = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau_e}{3 m_c^*}, \quad \text{Likn. 2.2}$$

hvor n er ladningsbærertettheten, k_B er Boltzmanns konstant, τ_e er levetiden til elektroner og m_c^* er ledingsbåndets effektive masse. Den totale varmeledningsevnen vil vanligvis minke ved en økning i ladningsbærerkonsentrasjonen fordi en minkning i λ , på grunn av økning i fononspredning fra både urenheter og frie elektroner, overstiger økningen av λ_e . [38]

Termisk scanningmikroskopi (SThM) er en metode som er benyttet for å måle varmeledningsevnen til ZnO i romtemperatur på Zn og O plan av høykvalitets ZnO (0001) enkrystaller, laget med dampfasetransportmetode [39]. Dette er en teknikk som skal gi ikke-ødeleggende, absolutte målinger med en høyde/romlig oppløsning på 2-3 μm [40]. Målingene

ble gjort på to forskjellige måter; punkt for punkt ($\sim 2\mu\text{m}$ oppløsning) og skanning over arealer. Punkt-for-punkt-målingene på Zn-fasen ga $\lambda = 1.16 \pm 0.08$ og 1.02 ± 0.07 W/cmK, mens på O-fasen viste de $\lambda = 1.10 \pm 0.09$ og 0.98 ± 0.08 W/cmK.

2.1.5 Elektriske egenskaper

ZnO har et direkte båndgap på ca 3.4 eV og blir derfor karakterisert som en halvleder med stort båndgap, på grensen til isolator. Fordelen med dette er at materialet kan benyttes til operasjoner med høy temperatur og høy effekt, og gir mindre støy, høyere bruddspenning og kan motstå høye elektriske felt. For å beskrive elektrontransport i halvledere, er det vanlig å dele det inn i to typer; transport i svake elektriske felt og transport i sterke elektriske felt.

Om det elektriske feltet er svakt, vil energien elektronene avgir være mye lavere sammenlignet med den termiske energien til elektronene og derfor vil elektronfordelingen være uavhengig av så svake elektriske felt. Da spredningshastighet som bestemmer elektronmobilitet avhenger av elektronfordelingsfunksjonen, vil mobiliteten være uavhengig av påsatt elektrisk felt. Det følger Ohms lov.

Om det elektriske feltet økes til et punkt der energien fra det eksterne feltet ikke lenger er ubetydelig i forhold til elektronets termiske energi, vil elektronfordelingsfunksjonen endre seg drastisk fra likevektspunktet. Elektronmobiliteten er da avhengig av det påsatte elektriske feltet, og Ohms lov er ikke lenger gyldig for materialet. Elektronene blir karakterisert som varme elektroner, med en høyere temperatur enn gitteret. Videre, om dimensjonene på enheten minkes til submikronivå, vil det kunne skje en forbigående transport hvor ingen energi går tapt til gitteret i et lite tidsintervall. Dette er prinsippet elektronene gjennomgår i en *gate* i felteffekttransistorer (FETs) og gjennom basen i en bipolar transistor. Transport i sterke elektriske felt vil ikke bli gjennomgått, da dette ikke er relevant for oppgaven.

Transport i svakt elektrisk felt

Hall-effekt er den teknikken som oftest benyttes til å måle transportegenskaper og vurdere kvaliteten av epitaksielle lag. For halvledere kan en måle egenskaper som ladningsbærerkonsentrasjon, type halvleder og ladningsbærermobilitet. Mer spesifikt vil Hall-målinger over et bredt temperaturspekter gi informasjon om urenheter, feil i krystallen, uniformitet, spredningsmekanismer med mer. Hall-koeffisienten, R_H , og resistiviteten, ρ ,

bestemmes eksperimentelt og er relatert til de elektriske parameterne gjennom $R_H = r_H/ne$ og $\mu_H = R_H/\rho$, hvor n er konsentrasjonen av frie elektroner, e er elektronladningen, μ_H er Hallmobiliteten og r_H er hallspredningsfaktoren avhengig av gjeldende spredningsmekanisme. Driftmobiliteten er gjennomsnittlig hastighet per enhet av elektrisk felt i grensen null elektrisk felt, og er relatert til hallmobiliteten gjennom hallspredningsfaktoren ved $\mu_H = r_H\mu$. Da r_H avhenger av gjeldende spredningsmekanismer, vil dette begrense drifthastigheten.

Ved karakterisering av de forskjellige spredningsmekanismene, er det relaxeringstiden, τ , som bestemmer hastigheten på endring i bevegelsesmengde til elektronet gjennom materialet. Mobilitet er relatert til relaxeringstid ved $\mu = q\langle\tau\rangle/m^*$ hvor q er elektronets ladning, m^* er elektronets effektive masse og $\langle\tau\rangle$ er gjennomsnittlig relaxeringstid over energifordelingen av elektroner. Den totale relaxeringstiden, τ_t , når forskjellige spredningsmekanismer er operative, er gitt ved Matthiessens regel [41]:

$$\frac{1}{\tau_t} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad \text{Likn. 2.3}$$

hvor i representerer hver spredningsmekanisme. Likn 2.3 er gyldig dersom elektronet som gjennomgår spredningsmekanismen forblir uberørt av andre mekanismer.

Spredningsmekanismer som i all hovedsak er gjeldende i ZnO, er følgende:

- (1) Spredning av ioniserte urenheter som skyldes avbøyning av frie ladningsbærere i det langtrekkende coulombpotensialet fra de ladede sentrene av urenheter og dopanter i materialet.
- (2) Spredning av polare LO-foner forårsaket av bevegelige ladninger med et elektrisk felt induert av elektrisk polarisasjon assosiert med gittervibrasjonene som kommer av den ioniske naturen til båndene i en polar halvleder.
- (3) Spredning av akustiske fononer gjennom potensialdeformasjoner som kommer fra energiendringen av båndkantene induert fra stress assosiert med akustiske fononer.
- (4) Piezoelektrisk spredning som kommer fra det spenningsgenererte elektriske feltet assosiert med fononer i krystallen uten inversjonsymmetri.

(5) Ved høy tetthet av dislokasjoner og naturlige defekter, er spredning gjennom disse også vurdert som mulige spredningsmekanismer. Dette fører til en forminskning av elektronmobiliteten.

Eksperimentell utforskning av temperaturavhengig ladningsbærermobilitet og konsentrasjon kan hjelpe til med å bestemme fundamentale materialparametere og forstå spredningsmekanismer av ladningsbærere.

2.2 Doping i sinkoksid

Doping av fremmedatomer i halvledere gjøres for å få flere elektroner/flere hull som bidrar til ledningsevnen. Et materiale kan enten n-dopes (elektroner) eller p-dopes (hull) med hhv donorer (elektronrike ioner) og akseptorer (elektronfattige ioner).

Normalt er udopet ZnO alltid n-type. Dette kommer mest sannsynlig av intrinsiske defekter (som oksygenvakanser, interstitielle sinkatomer) eller fra hydrogen, som er donorer i strukturen. Dette vil bli behandlet i første del av dette kapitlet. Det kommer ikke til å bli diskutert noe rundt hydrogen i strukturen, da oppgaven ikke fokuserer på dette punktet. En kort sammenfatning om hydrogen i ZnO er skrevet av Prof. Dr. Andreas Waag [42]. Det har vist seg svært vanskelig å få pålitelig, stabil og høy p-typeledning. Hvorfor dette er tilfelle og hva som kan gjøres, vil bli diskutert i andre og siste del av dette kapitlet.

2.2.1 Donorer i ZnO

Oksygenvakanser og interstitielle sinkatomer er defekter som begge skaper donoreffekt i strukturen. Udopet ZnO viser n-typeledning med elektrontettheter opp til 10^{21} cm^{-3} . Med nye teknikker har en klart å få dette ned til 10^{17} cm^{-3} [43], som er et mer akseptert nivå med tanke på bruk i konvensjonelle applikasjoner. Selv om det er kjent at udopet ZnO er n-leder, er det ikke så klart hvilke donorer som forårsaker dette. For eksempel indikerer en teoretisk studie gjort av Kohan *et al* [44] at ingen av de intrinsiske donorene viser slik oppførsel med høy konsentrasjon som en ville forventet. Oksygenvakanser har vist seg å være dype donorer, og derfor ikke ansvarlig for n-ledningen [45]. Derimot kan de kompensere akseptorer i p-type ZnO. Dette på grunn av lav formasjonsenergi.

Look *et al* [46] foreslo at Zn_i i stede for V_O er en grunn donor, og dermed grunnen til n-type ledning, med en ioniseringsenergi på 30-50 meV. Dette til tross for høy formasjonsenergi i n-ZnO. Det har også blitt foreslått at n-typeledning i tynne filmer kommer av hydrogen, som da virker som en grunn donor med formasjonsenergi rundt 30 meV. Denne teorien forsvares av det faktum at hydrogen alltid er til stede under synteseprosessen. Da hydrogen er så lite, kan det lett fusjonere i store mengder inn i strukturen ved temperaturer så lave som 600 °C på grunn av høy mobilitet. Det er flere studier som forsvaret dette, både teoretiske og eksperimentelle [44, 47-49].

Som sagt er n-type doping i ZnO den vanligste formen for doping på grunn av naturlige intrinsiske defekter. De vanligste ekstrinsiske defektene (substituentene) i ZnO for n-type doping er elementer fra gruppe III (B, Al, Ga og In), sjeldne jordmetaller (gruppe IIIB), Sc, Y, elementer fra gruppe IV (Si, Ge, Sn) og fra gruppe VII (F, Cl, I) [50]

2.2.2 Akseptorer i ZnO

Som nevnt i innledningen av dette kapittelet, så er det vanskelig å oppnå p-typeledning i halvledere med stort båndgap som ZnO, GaN, ZnS, CdS og ZnSe. Det har sannsynligvis flere grunner. En grunn kan være at p-type dopanter blir kompensert av naturlige n-type dopanter med lav energi som diskutert i forrige kapittel. En annen grunn kan være at urenhetsnivået er så dypt at det skaper for høy resistans til å generere grunn akseptornivå.

Det er mange rapporterte tilfeller av p-type ZnO, da gjerne med veldig høyt dopingnivå og lav mobilitet. Det har også i noen tilfeller blitt rapportert mobiliteter som er usannsynlig høye. Et annet fenomen, er at dopanter som i utgangspunktet skulle gitt n-type oppførsel viser seg å gi p-type ZnO. Nitrogen er kanskje den beste overflatisk akseptoren for p-type doping, men på grunn av lav løselighet i ZnO er det nødvendig å fjerne donorkonsentrasjonen i bakgrunnen samt å ko-dope for høyere løselighet. Det er også rapporter som indikerer at denne typen doping ikke er stabil i ZnO.

Kjente akseptorer i ZnO inkluderer elementer fra gruppe I (Li, Na, K), Cu, Ag, V_Zn , og elementer fra gruppe V (N, P, Sb, As) [51]. Allikevel gir ikke disse et stort bidrag til p-typeledning.

2.2.3 Ko-dopingmetoden

Ko-dopingmetoden går hovedsakelig ut på å dope en struktur med to forskjellige defekter/urenheter. Denne metoden kan brukes til å stabilisere en ellers ustabil defekt ved doping av en annen type defekt. Eksempelvis er N tungtløselig i ZnO, og for å øke løsligheten er det foreslått å dope strukturen med en donor [52, 53]. Dette kan resultere i p-ZnO med høy ledningsevne, og eksperimentelle resultater støtter dette [54, 55].

Det er også blitt rapportert om ferromagnetisme i Ti-substituert ZnO ved stabilisering av oksygenvakanser [56]. Dette er ikke direkte ko-doping, men ved bruk av DFT genereres to defekter repeterende og det kan ses på som en donorstabilisert donordoping.

Dette gir et grunnlag for denne oppgaven, hvor ZnO substituert med innskuddsmetaller fra periode fire og fem blir behandlet. Følgelig vil del to av oppgaven se på oksygenvakanser i strukturen, se om dette gir mer stabilitet, og muligens et mer håpefullt termoelektrisk materiale.

3 Defekter

Urenheter i en krystall er vanlig og er det som skiller strukturen fra en perfekt enhet. Termodynamisk er det i mange tilfeller gunstig med urenheter selv ved temperaturer ned mot null kelvin på grunn av entropistabilisering. Her skal vi se nærmere på urenheter i gitteret. Disse urenhetene er en del av det som kalles punktdefekter og er nulldimensjonale. De vanligste punktdefektene i en krystall er kjemiske urenheter, tomme gitterplasser og ekstra atomer som sitter på feil gitterplass. Egenskapene til et materiale avhenger ofte like mye av hvilke defekter som finnes i strukturen som sammensetningen av enhetscellen med vertsatomene. Ledningsevnen til halvledere, både av hensyn til varme og elektroner, vil være en direkte følge av en liten mengde urenheter i strukturen. Det er nettopp dette oppgaven er basert på.

Mesteparten av teori i dette kapittelet er hentet fra kompendiet *Defects and Transport in Crystalline Solids* skrevet av Norby [57].

3.1 Kröger-Vink notasjon

Notasjonen som blir benyttet i denne oppgaven for beskrivelse av punktdefekter er utviklet av F. A. Kröger og H. J. Vink og fått navnet Kröger-Vink notasjon [58]. Punktdefekter noteres på formen A_s^q , hvor A angir kjemisk symbol og q den effektive ladningen på plass s. Med effektiv ladning menes ladning i forhold til elementet som opprinnelig var på plassen s. For eksempel vil en nøytral defekt på plassen til et opprinnelig oksygen ha ladning to pluss, da oksygenet som tidligere okkuperte plassen hadde to minus. Vakanser noteres med bokstaven v. For negative ladninger benyttes symbolet /, positive ladninger symbolet • og nøytrale komponenter betegnes \times . Dette gir eksempelvis notasjonen O_O^{\times} for nøytralt oksygen på oksygenplass og $v_O^{\bullet\bullet}$ for divalent oksygenvakans på oksygenplass. Hull i valensbåndet og delokaliserte elektroner i ledningsbåndet noteres hhv med h^{\bullet} og e^{\prime} .

3.2 Punktdefekter

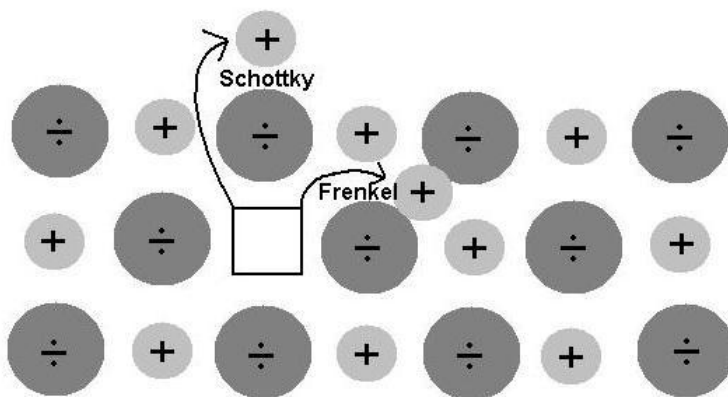
Den enkleste defekten i en krystall er et atom som er fjernet fra gitteret og flyttet til en annen uokkupert gitterposisjon. Dette kalles en schottkydefekt. I en perfekt krystall gjøres dette ved å ta et atom fra en gitterposisjon inne i krystallen og plassere dette på en gitterposisjon på

overflaten av krystallen. Sannsynligheten for at en gitt posisjon i gitteret er uokkupert er proporsjonal med boltzmannfaktoren for termisk likevekt, gitt ved

$$P = e^{(-E_v/k_B T)} \quad \text{Likn. 3.1}$$

hvor E_v er energien som kreves for å ta et atom fra en gitterposisjon inne i krystallen til en gitterposisjon på overflaten av krystallen.

En annen viktig defekt i en krystall er frenkeldefekt, også omtalt som frenkel-par. Ordet ”par” kommer av at det er et ion som flytter seg fra en gitterposisjon til en interstitiell posisjon, og skaper da både en vakans og en interstitiell defekt. Figur 7 viser en enkel, skjematisk fremstilling av schottky- og frenkeldefekt.



Figur 7: Schottky- og frenkeldefekt i en ionisk krystall. Pilene indikerer forskyvningen av ionene. I en schottkydefekt havner ionet på overflaten av strukturen. I en Frenkeldefekt flyttes ionet til en interstitiell posisjon.

I halvledere og de fleste oksider er det ofte snakk om dopanter, eller urenheter, i krystallen. Dette er hverken en vakans eller et interstitielt atom, men en substitusjon av et atom som ikke hører hjemme i strukturen i utgangspunktet og kalles substitusjonell defekt. Det finnes to varianter av substitusjonelle defekter; isovalent substitusjon og aliovalent substitusjon. I isovalent substitusjon vil valensen til fremmedionet være det samme som det ionet den erstatter, mens i aliovalent substitusjon kommer et ion i en annen oksidasjonstilstand enn vertsonet inn og skaper en effektiv ladning i krystallen. Dette må kompenseres, da krystallen generelt må være nøytral. Denne mekanismen kan være å oksidere/reducere fremmedionet eller generere oksygenvakanser i strukturen.

Da denne oppgaven tar for seg alle d-metallene fra periode fire og fem, er det hensiktsmessig å anta at begge typer substitusjon vil forekomme. Dette kan uttrykkes i beregningene. ZnO

har divalente kationer og anioner. Om for eksempel yttrium, som er trivalent, blir brukt som urenheter i beregningen, får vi en aliovalent substitusjon, Y_{Zn}^\bullet . Om vi i tillegg skaper en divalent oksygenvakans, $v_O^{\bullet\bullet}$, vil det mangle tre elektroner for elektronisk likevekt. DFT vil da anta at yttrium går inn som Y_{Zn}^\times og oksygen blir tatt ut av strukturen som v_O^\times . For å kompensere for ladningen i beregningene må det trekkes fra tre elektroner fra elektronskyen. De tre elektronene som mangler vil da mest sannsynlig mangle rundt de effektivt ladede defektene.

Beregningene i denne oppgaven baserer seg i første omgang på at alle substitusjoner er isovalente. I mange tilfeller vil dette være ufysisk med tanke på lavest mulig energi, så det er også gjort sammenligninger med aliovalente substitusjoner.

De defektene som er omtalt over, er såkalte 0-dimensjonale defekter. Det finnes også andre typer defekter som har innvirkning på materialets egenskaper, som strekker seg utover i en, to og også tre dimensjoner. Eksempler på disse er dislokasjoner, korgrenser og koherent ansamling av ioner. Da denne oppgaven fokuserer på dopanter i ZnO, er ikke de sistnevnte defekter av interesse.

3.3 Defektdannelsesenergi

Dannelsesenergien for defekter er energidifferansen mellom materialet før og etter defektdannelsen samt fra det kjemiske potensialet til de involverte materialene i omgivelsene. Dannelsesenergien, E_f , for en defekt med ladning, q , er gitt ved [44]

$$E_f(q) = E_d(q) - N\mu + q(E_v + \mu_e), \quad \text{Likn. 3.2}$$

hvor $E_d(q)$ er totalenergien av systemet med defekt bestående av N atomer med kjemisk potensial μ . Reservoaret av elektroner er beskrevet av det elektroniske kjemiske potensialet, μ_e , målt relativt til valensbåndmaksima, E_v [47]. Denne likningen kan benyttes for å plote dannelsesenergidifferansen mot fermienergien. Stigningstallet vil da gjenspeile defektens ladning, og verdien til ferminivået der stigningstallet endres indikerer om defekten kan eksistere i ulike ladningstilstander.

Det kjemiske potensialet til et materiale, μ_M^0 , avhenger av temperatur og partialtrykk gitt ved likningen

$$\mu_M^0(T, \rho \neq 0) = \mu_M^0 + \mu_M(T) + kT \ln(\rho_M) \quad \text{Likn. 3.3}$$

der k er Boltzmanns konstant. Ved grunntilstanden forsvinner de to siste uttrykkene, og en står igjen med μ_M^0 . Denne må vurderes fra fullstendig redusert tilstand til fullstendig oksidert tilstand. Den laveste verdien μ_M^0 kan ha, er i ren metallatmosfære, M , og den høyeste verdien er i sitt respektive oksid, MO_x . Grensebetingelsene blir da følgende

$$\mu_M < \mu_M^0 < \mu_{MO_x}^0 - x\mu_O^0. \quad \text{Likn. 3.4}$$

Det antas at temperaturbidraget til det kjemiske potensialet kun avhenger av oksygenentropien. Alle andre specier antas å være i grunntilstanden for $T \geq 0$ K.

4 Termoelektrisitet

Termoelektrisitet er en fysisk prosess i materialer som sammenkople varme og elektrisitet. Det kan være en temperaturgradient gjennom to materialer koblet sammen i en overgang som produserer elektrisitet, eller den omvendte situasjonen, hvor en spenning over to materialer skaper en temperaturdifferanse på hver ende som kan brukes til å kjøle ned eller varme opp gjenstander uten bevegelse eller forbrenning. Effekten har vært kjent i nesten to hundre år, men det er i løpet av de siste femti som forskere virkelig har hatt interesse for fenomenet.

Den første delen av den termoelektriske effekt, omgjøring av varme til elektrisitet over to materialer, ble oppdaget i 1821 av den estlandske fysikeren Thomas Seebeck (Figur 8). Den ble utforsket mer i detalj i 1834 av den franske fysikeren Jean Peltier (Figur 8), som også oppdaget den motsatte effekten, å lede en strøm gjennom to materialer koblet sammen for å generere en temperaturgradient. Disse to er omtalt som seebeckeffekt og peltiereffekt.

I 1851 koplet William Thomson, også kjent som Lord Kelvin (Figur 8), disse effektene sammen med termodynamikkteori og påviste en sammenheng mellom dem. Teorien hans viste at det også måtte være en tredje effekt som eksisterer i en homogen leder. Denne effekten, kjent som thomson-effekt, består av reversibel oppvarming og nedkjøling når det både er en temperaturgradient og en strøm av elektrisitet gjennom materialet.

Hovedmålet med denne oppgaven er å se om doping og defektdannelse i en halvleder med stort båndgap kan bidra til å øke ytelsen i termoelektriske systemer. Dette kapittelet tar for seg generelle termoelektriske egenskaper i halvledere, prinsippet bak peltier-seebeckeffekten, hvordan egenskapene kan forbedres og hva som kan forventes av resultater ut fra en ren teoretisk DFT-oppgave.



Figur 8: Portretter av "grunnleggerne" av termoelektrisk effekt. Fra venstre: Thomas Seebeck, Jean Charles Athanase Peltier og Lord Kelvin

4.1 Termoelektriske egenskaper i halvledere

Termoelektriske elementer er ofte krystalliserte materialer. De er ikke nødvendigvis enkrystaller, men deres krystallinske egenskaper kan observeres under et mikroskop. Til tider endrer egenskapene seg noe etter krystallinsk orientering, men ser bort fra det i følgende utledning.

Innholdet i dette kapittelet er for det meste basert på teori skrevet av Prof. Julian Goldsmid [59].

4.1.1 Termoelektrisk effekt

Det termoelektriske fenomenet er i seg selv reversibelt, altså det gir ikke termodynamisk tap. Allikevel vil det alltid i praksis være termodynamisk tap fra elektrisk resistivitet og termisk ledningsevne. Ytelsen av en termoelektrisk enhet kan uttrykkes ved den differensielle Seebeck-koeffisienten og den elektriske og termiske resistansen, som igjen er avhengig av resistiviteten og raten av lengde til tverrsnittet av elementene. Vi antar at alle egenskaper er uavhengige av orientering.

Den elektriske resistiviteten, ρ , er den inverse verdien til den elektriske konduktiviteten, σ , som er definert ved relasjonen

$$I = \frac{\sigma VA}{L} \quad \text{Likn. 4.1}$$

hvor I er den elektriske strømmen gjennom en prøve med konstant tverrsnittareal A og lengde L når en påført spenning V er til stede. På samme måte er den termiske ledningsevnen, λ , definert ved likningen

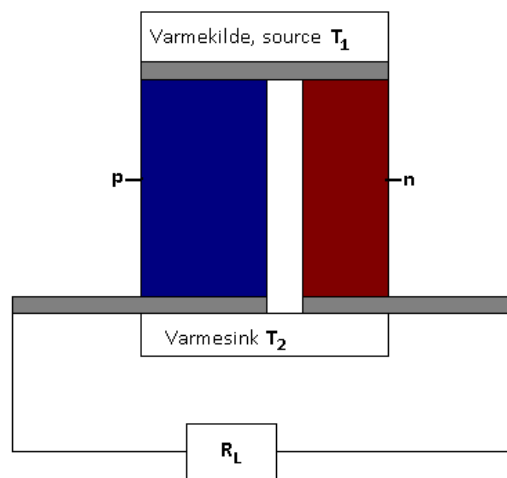
$$q = -\frac{\lambda A \Delta T}{L} \quad \text{Likn. 4.2}$$

hvor q er raten av varmetilførsel gjennom samme element som har en temperaturdifferanse ΔT fra ende til ende.

De termoelektriske koeffisientene og elektrisk og termisk ledningsevne vil bli referert til som transportegenskaper. Alle disse vil være temperaturavhengige, noe som kommer til uttrykk i

kapittel 4.1.2. For å bestemme den relative viktigheten av transportegenskaper skal vi i følgende utledning sette dem uavhengig av temperatur.

Vil nå se på bruken av seebeckeffekten for å generere elektrisitet. Det enkleste oppsettet er med ett enkelt termopar, som vist i Figur 9. Termoparet er koblet til en variabel resistanskilde, R_L . Effekten av generatoren vil avhenge av verdien til R_L og egenskapene til termoparet. Her vil kun teorien med de viktigste resultatene bli oppsummert. En fullstendig utledning er mulig, men går utenfor denne oppgaven [60].



Figur 9: Skjematisk oppsett av en termoelektrisk generator med varmekilde, T_1 , varmesink, T_2 , og variabel resistans, R_L

Det som er av interesse er den elektrisiteten som oppnås ved resistanskilden, R_L , og effektiviteten, η , som er forholdet mellom utgangseffekt og raten av varme som trekkes fra kilden.

Den termiske EMF er lik $(\alpha_p - \alpha_n)(T_1 - T_2)$, og dette gir en strøm I som kan uttrykkes

$$I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_1 - T_2)}{R_p + R_n + R_L}. \quad \text{Likn. 4.3}$$

Effekten som resistanskilden mottar er da gitt ved

$$w = I^2 R_L = \left\{ \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_1 - T_2)}{R_p + R_n + R_L} \right\}^2 R_L. \quad \text{Likn. 4.4}$$

Noe av varmen som trekkes fra kilden brukes til å balansere peltierkjølingen som er assosiert med flyten av strøm. I tillegg er det en flyt av varme på grunn av termisk ledning langs grenene. Dette gir en total rate av varmeflyt fra kilden, S , lik

$$q_1 = (\alpha_p - \alpha_n)IT_1 + (K_p + K_n)(T_1 - T_2). \quad \text{Likn. 4.5}$$

Effektiviteten av termoelementet er lik forholdet w/q_1 .

Den brukbare effekten når maksimum når resistanskildens resistans er lik generatorens resistans. Allikevel vil effektiviteten aldri være over femti prosent, selv om ingen varme er tapt gjennom varmeledning. Det kan vises at effektiviteten blir maksimal når forholdet, M , mellom resistansen til resistanskilden og resistansen til generatoren er gitt ved

$$M = \frac{R_L}{R_p + R_n} = (1 + ZT_m)^{1/2}, \quad \text{Likn. 4.6}$$

hvor Z er ytelsesfaktoren (*the Figure of Merit*) gitt ved

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\{(\lambda_p \rho_p)^{1/2} + (\lambda_n \rho_n)^{1/2}\}^2}. \quad \text{Likn. 4.7}$$

Z er ytelsesfaktoren for to materialer i et termopar, og kan ikke benyttes for ett enkelt materiale. Derimot bruker en som regel z for ytelsesfaktoren til hvert enkelt materiale. Denne er gitt ved

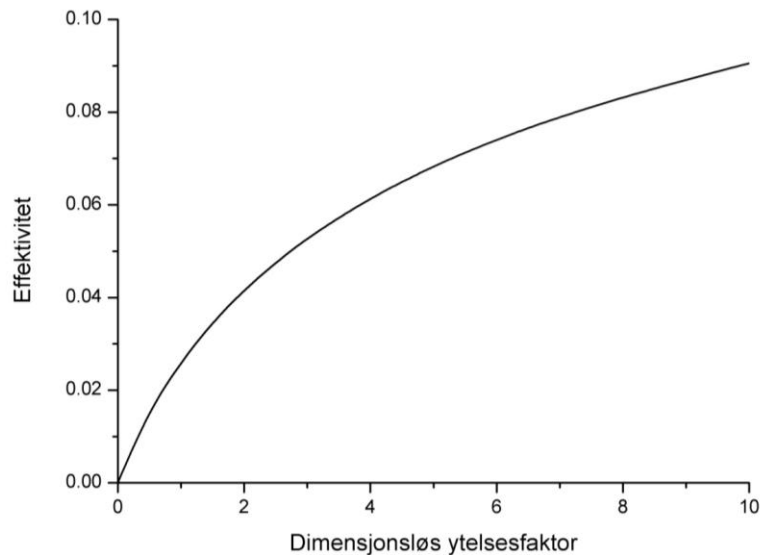
$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} = \frac{\alpha^2}{\lambda \rho} \quad \text{Likn. 4.8}$$

og tar hensyn til de negative og positive elementene i termoparet hver for seg. Selv om z ikke kan brukes til å beregne effektiviteten til et termopar, benytter man fortsatt ofte denne til å finne gode termoelektriske materialer. Dette er fordi Z vanligvis ligger nær gjennomsnittet av z_n og z_p .

Effektiviteten, η , kan skrives som

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)(M - 1)}{T_1(M + T_2/T_1)}. \quad \text{Likn. 4.9}$$

Om ZT_m er stor, vil M være stor. Effektiviteten vil da nærme seg $(T_1 - T_2)/T_1$, som er verdien for Carnotsyklusen. Figur 10 viser et plot av effektiviteten, η , mot den dimensjonsløse ytelsesfaktoren, ZT_m , for en termoelektrisk generator der *source* og *sink* er hhv 500 og 400K. Carnotsykluseffektiviteten for disse temperaturene er 20 prosent.



Figur 10: Illustrasjon av dimensjonsløs ytelsesfaktor, ZT_m , mot effektiviteten, η , i en termoelektrisk generator der source og sink er hhv 500 og 400K. Carnotsykluseffektiviteten er 20 %.

4.1.2 Elektrontransport

Transport av elektrisk ladning kommer av kvasi-frie elektroner i materialet; her halvledere. I slike materialer vil elektroner være bærere av både elektrisk ladning og termisk energi, og får dermed et elektronisk bidrag i den termiske ledningsevnen.

Ideen om elektronisk ledningsevne i materialer ble foreslått av Drude og Lorentz ved bruk av klassisk fysikk. Den klassiske teorien for frie elektroner tilsier at spesifikk varme i materialer skal være mye høyere i et metall enn i en elektrisk isolator. Dette stemmer ikke med eksperimentelle resultater, som viser at det er veldig liten forskjell. Sommerfeld benyttet kvanteteorien for å lage en kvantemekanisk modell for frie elektroner [61], men også denne feilet med å forklare hvorfor noen materialer er metalliske og andre elektriske isolatorer. Det var ikke før det ble tatt hensyn til interaksjoner mellom elektroner i et periodisk potensial at teorien utviklet seg videre. Det ble vist gjennom disse interaksjonene at diskrete elektroniske

bånd, avgrenset av forbudte områder, bestemte hvorvidt et materiale var ledende eller isolerende.

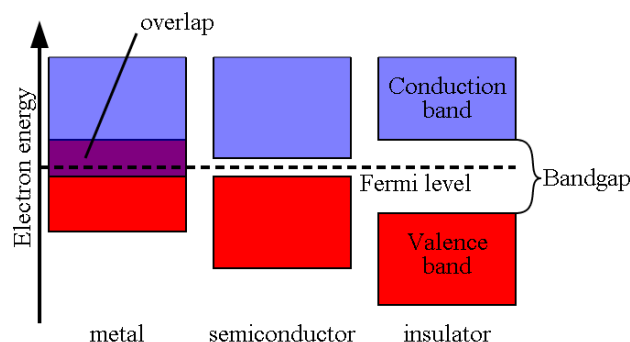
I følge kvanteteorien, vil sannsynligheten for okkupering av et elektronisk nivå med energi E være gitt ved fermifordelingsfunksjonen

$$f_0(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad \text{Likn. 4.10}$$

Verdien E_F kalles fermienergien og avhenger av totalt antall elektroner inntatt i beregningen (ikke elektroner i bånd under valensbåndet). k er Boltzmanns konstant. Fermifordelingen har verdien 0 om $(E - E_F) \gg kT$ og enhetsverdien om $(E - E_F) \ll kT$. Dersom $E = E_F$, gir funksjonen verdien $\frac{1}{2}$. Dette nivået kalles ferminivået. Om antallet lovlige elektronnivåer i intervallet mellom E og $E + dE$ er representert av $g(E)dE$, vil totalt antall elektroner være gitt ved

$$n = \int_0^\infty f_0(E)g(E)dE. \quad \text{Likn. 4.11}$$

Hvert elektronnivå er ikke bare representert ved energien men også ved bevegelsesmengden, eller mer korrekt bølgevektoren. Dette gjør at det kan være forbudte tilstander mellom nivåene ved en gitt posisjon i bølgevektorrommet, men som allikevel overlapper og virker kontinuerlig i et enkelt diagram over energibåndene. Figur 11 viser et enkelt skjematisk oppsett av dette. Det er kun nabobåndene til ferminivået som vises. Det er mange bånd under/over dette som er helt fulle/tomme. Disse bidrar ikke til transportprosess, og heller ikke til verdien E_F .



Figur 11: Enkelt diagram over energibåndene for metall, halvleder og isolator. Kun valensbånd og ledningsbånd vises, samt ferminivå og båndgap.

Det er kun når et elektron kan gå fra en energitilstand til en annen at det skaper elektrisk ledningsevne. Dette kan selvfølgelig ikke skje i et tomt bånd. Det kan heller ikke skje om et bånd er helt fullt, da det ikke er noen ledige elektroniske nivåer som elektronet kan bevege seg i. Ledningsevnen er da kun gitt ved de elektronene som har energi tilsvarende tilstandene som er delvis fylt.

En halvleder kjennetegnes ved at ferminivået ligger nærme kanten på ledningsbåndet eller valensbåndet, slik at det bare er noen få elektroner eller hull som bidrar i ledningsprosessen. Tettheten av elektronnivåer nær båndkanten er gitt ved uttrykket

$$g(E)dE = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}dE}{h^3}. \quad \text{Likn. 4.12}$$

Dette er den samme tilstandstettheten som er beskrevet i Sommerfelds teori, men med elektronets masse, m_e , erstattet med en effektiv masse, m^* . Dersom ferminivået ligger i nærheten av ledningsbåndet, vil den effektive massen være gitt for elektroner. Derimot vil uttrykket bli negativt om ferminivået ligger i nærheten av valensbåndet, og det blir derfor benyttet effektiv hullmasse, som er positiv. Disse to typer halvledere kalles ekstrinsisk n-type og p-type halvleder. En tredje type oppstår dersom det er et lite båndgap og det oppstår både ledning av elektroner og hull samtidig. Denne typen kalles intrinsisk halvleder, men vil ikke bli omtalt mer i denne teksten.

Det vil nå bli sett litt nærmere på transporteffekter i halvledere med referanse til elektroner. De likningene som presenteres vil også gjelde for hulltransport. Forskjellen vil være energidifferansen, som for elektroner er mellom ledningsbånd og ferminivå, og for hull er mellom ferminivå og valensbånd. Senket skrift med n og p indikerer hvorvidt det blir snakket om elektroner eller hull. Må også benytte konseptet relakseringstid, τ_e , for ladningsbærere. Distribusjonsfunksjonen, f , vil relaksere mot f_0 ved uttrykket

$$\frac{df(E)}{dt} = -\frac{f(E) - f_0(E)}{\tau_e}. \quad \text{Likn. 4.13}$$

Som en tilnærming skal det antas at relakseringstiden kan uttrykkes på formen E^r , hvor τ_0 og r er konstanter for en gitt spredningprosess.

I mange potensielle termoelektriske materialer ser det ut som at den dominerende spredningen av ladningsbærere kommer av gittervibrasjoner med akustisk-modus, som gir $r = -1/2$. For

spredning av ioniske urenheter er $r = 3/2$. Når mer enn en spredningsprosess er operativ, kan egenskapene noen ganger utregnes ved interpolering. Generelt er resiprok relakseringstid additiv, men forhåpentligvis vil en prosess overgå de andre for hvilken som helst spesifikk elektronenergi.

Denne teorien er basert på boltzmannlikningen som relaterer effektene av påsatte felt og spredning av ladningsbærere. Om vi antar at forstyrrelser i fordelingen er relativt liten, finner vi at

$$\frac{f(E) - f_0(E)}{\tau_e} = u \frac{df_0(E)}{dx} \left(\frac{dE_F}{dx} + \frac{(E - E_F)}{T} \frac{dT}{dx} \right). \quad \text{Likn. 4.14}$$

Her er u hastigheten til ladningsbærerne i x -retning, og E_F fermienergien. De to uttrykkene i parentes er assosiert med hhv elektrisk felt og temperaturgradienten. Ved bruk av siste likning kan vi finne strømtettheten, i , og varmekrafttettheten, j , som igjen brukes til utledning av transportegenskapene. Dette er vist i appendiks i).

Transportegenskapene til materialet er gitt som, uttrykt ved K_s -integraler (se Appendiks i))

$$\sigma = \frac{e^2}{T} K_1, \quad \text{Likn. 4.15}$$

$$\lambda_e = \frac{1}{T^2} \left(K_2 - \frac{K_1}{K_0} \right), \quad \text{Likn. 4.16}$$

$$\alpha = \pm \frac{1}{eT} \left(E_F - \frac{K_1}{K_0} \right). \quad \text{Likn. 4.17}$$

The Figure of Merit, z , er relatert til disse tre på følgende måte

$$z = \frac{\sigma \alpha^2}{\lambda}, \quad \text{Likn. 4.18}$$

hvor $\lambda = \lambda_e + \lambda_L$ er den totale termiske ledningsevnen av elektroner og gittervibrasjoner. Ved å multiplisere med temperatur, får vi den dimensjonsløse *Figure of Merit*, zT_m , som er den parameteren vi vil ha så stor som mulig i termoelektriske materialer. Det viser seg allikevel at det ikke er så lett å oppnå høye verdier av zT_m .

4.2 DFT-modellering av termoelektriske materialer

DFT er en kvantemekanisk modelleringsmetode som benytter elektroniske tetthetsfunksjonaler i beregningene. Dette gjør at resultatene er basert på elektrontettheten og gir enkelt egenskaper som tilstandstetthet, båndgap, relative energier med mer. Om man benytter grunntilstandsberegninger vil alle resultater være ved 0 K, noe som er negativt med tanke på termoelektrisk effekt. Derimot vil materialene være lite avhengig av temperatur, da alle er i fast stoff og entropiendringen er minimal.

DFT gjør det mulig å beregne transportegenskapene ved bruk av båndstrukturen i materialet [62]. Dette er en relativt komplisert prosess. Det er derimot mulig å sammenligne resultater med det som er foreslått som ideell båndstruktur og spredning av ladningsbærere for termoelektriske materialer. Denne metoden vil gi et kvalitativt bilde på hvorvidt materialet er gunstig eller ikke.

Det er kjent fra ytelsesfaktoren, zT , at materialet med lavest mulig termisk ledningsevne, høyest elektronisk ledningsevne og størst Seebeck-koeffisient har de beste termoelektriske egenskapene. Da den termiske ledningsevnen også inneholder et elektronisk bidrag er det strukturer, gjerne halvledere, med få ladningsbærere som er ideelt. Tidligere arbeider [63, 64] foreslår forskjellige teorier for hvilke elektroniske egenskaper som optimaliserer termoelektriske egenskaper i metaller og oksider.

Mahan *et al* [63] viser til at en dirac-deltafunksjon i uttrykket for z gir best resultat. Det finnes ingen materialer med ideell deltafunksjon. Derimot vil elektroniske f-tilstander i atomer være tett bundet, mens de er veldig svake i metaller. De gir et bidrag til tilstandstettheten i metaller, en lorentzfunksjon med veldig smal utstrekning, som er den nærmeste naturlige tilnærmingen til en deltafunksjon. Det er av dette foreslått at de beste termoelektriske materialene er de med en skarp singularitet i tilstandstettheten i nærheten av det kjemiske potensialet. Allikevel vil en bakgrunnstetthet større enn én prosent gi dårligere termoelektriske resultater enn hva det ville gjort uten singulariteten.

Nylig har det blitt publisert en artikkel av Zhou *et al* [64] hvor det diskuteres hvorvidt metoden over er optimal. Det viser seg nemlig at et meget innskrenket ledningsbånd (deltafunksjon) gir et endelig uttrykk for transportdistribusjonsfunksjonen og derfor null elektrisk ledningsevne. Dette resulterer i $zT = 0$. Eksistensen av optimal båndbredde for

maksimering av zT ser ut til å avhenge i stor grad av ladningsbærerspredningsmodeller, som er uavhengig av båndbredde. Det konkluderes allikevel med at det finnes en optimal båndbredde i tilnærmingen med konstant midlere frie veilengde for ladningsbærere og i tilnærmingen med konstant relakseringstid. Denne båndbredden (W_{3D}) er funnet til å være tilnærmet $4,5k_B T$, hvor k_B er Boltzmanns konstant og T er temperatur. Differansen mellom det kjemiske potensialet, μ , og båndbredden, W , er funnet til å gi maksimal zT om

$$\mu - \frac{W}{2} = k_B T. \quad \text{Likn. 4.19}$$

Dette er et relativt lite tall, så smale ledningsbånd er å foretrekke i nærheten av det kjemiske potensialet.

4.3 Utfordringer

Når det kommer til termoelektriske materialer av ZnO er det en ting som plager de fleste forskere mer enn noe annet; det faktum at stabilt p-ZnO viser seg å være vanskelig å lage. En annen utfordring er at *ab initio* beregningsmetoder som DFT med funksjonalene LDA og GGA gir kraftig underestimerte båndgap samt problemer ved modellering av systemer med få ladningsbærere. Det kreves som regel dopingsnivå på en tusendel av hva en kan gjøre med kvantemekaniske beregninger.

Problemet med p-doping er, som beskrevet i kapittel 2.2.2, at løseligheten av akseptorer er enten meget liten eller at konsentrasjonen av naturlige intrinsiske donorer er stor. Det fremkommer av kvantemekaniske modelleringer at Cu er svakt p-dopende og til dels løselig i ZnO [65]. Ved å implementere intrinsiske defekter som oksygenvakanser, kan dette muligens stabilisere kobberatomet. Det er grunn til å tro at sølv oppfører seg på samme måte, da det ligger rett under kobber i periodesystemet.

For konsentrasjonsproblemet med doping er det mulig å benytte seg av supercellemetoden (kapittel 5.3.3), og korrigere resultatet fra defektsystem med hensyn til potensialforskjell fra perfekt system [66]. Dette er fremgangsmåten som benyttes i denne oppgaven.

5 Tetthetsfunksjonalteori (DFT)

Tetthetsfunksjonalteori, heretter forkortet DFT, er en teori som baserer seg på to arbeider av Hohenberg og Kohn fra 1964 og Kohn og Sham fra 1965. Potensialet av teorien ble likevel ikke oppdaget før utviklingen av effektive datakoder og kraftige datamaskiner ble tilgjengelig. Starten av dette kapittelet tar for seg Hohenberg-Kohn teoremene, som er opphavet til teorien og Kohn-Sham likningene, som benyttes for beregningene. Videre vil VASP bli presentert, som er et av mange utviklede DFT programmer, samt muligheter med dette. Til slutt vil det bli diskutert begrensninger og approksimasjoner i teorien.

5.1 Prinsipp

5.1.1 Hohenberg-Kohn teoremene

Helt siden Erwin Schrödingers utforming av schrödingerlikningen har det vært umulig å løse mangepartikkelproblemer eksakt. Flere kvantemekaniske modeller ble utviklet med ulik form for tilnærming til den eksakte løsningen. En av disse skilte seg allikevel ut ved ikke å benytte seg av bølgefunksjonen overhode. I 1964 kom teorien, og Hohenberg og Kohn var forfatterne. Prinsippet var meget enkelt; bølgefunksjonen for et materiale bestående av N elektroner kan skrives $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. For dette systemet er bølgefunksjonen, og dermed også alle observable, bestemt av et eksternt potensial fra kjernen $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ og antallet kjerner N . Det første teoremet sier følgende

Det eksterne potensialet $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ er bestemt (opp til en triviell konstant) av elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$. Teorem 5.1

Antall elektroner kan lett bestemmes ved en enkel utregning

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{Likn. 5.1}$$

Dermed er både V_{ext} og N bestemt av $\rho(\mathbf{r})$ og alle observable av systemet funnet. Bevis for Teorem 5.1 er lagt ved i appendiks ii).

Konsekvensen av dette teoremet er at alle observable kan bestemmes av funksjonen $\rho(\mathbf{r})$; de er funksjonaler av elektrontettheten, og derav navnet tetthetsfunksjonalteori (density functional theory).

Som et eksempel her, kan grunntilstandsenergien skrives som funksjonaler av ρ :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad \text{Likn. 5.2}$$

hvor $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$. Det er så langt ikke noen forutsetninger for systemet, og F er dermed en universal funksjonal av ρ . Det betyr at om F blir bestemt, enten eksakt eller ved tilnærming, kan vi benytte Likn. 5.2 på alle systemer bestående av fermioner i et eksternt potensial. Dette gjøres vanligvis ved variasjonsprinsippet, som leder til grunntilstandselektrontettheten og energien.

Det andre teoremet til Hohenberg og Kohn beviser at energien E er den laveste energien når systemet er i grunntilstanden.

5.1.2 Kohn-Sham likningene

Selv om teoremene til Hohenberg og Kohn er viktige, hjelper de ikke til med å finne en løsning for F . Dette ble løst i 1965 av Kohn og Sham [67], og resulterte i et sett likninger som benyttes i alle DFT-programmer i dag.

Hovedessensen av likningene vil bli gjennomgått i dette kapittelet. Det som muligens er det viktigste i arbeidet til Kohn og Sham, er at N -partikkelbølgefunksjonen $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ kan skrives som N enpartikkelbølgefunksjoner $\psi_k(\mathbf{r})$. Dermed følger Kohn-Sham likningene automatisk. Først defineres et effektivt potensial V_{eff} ved

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{e}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{Likn. 5.3}$$

I tillegg til det eksterne potensialet, består det også av et ombytte-korrelasjonspotensial (XC), V_{xc} , og coulombpotensialet. Dette potensialet benyttes i N likninger for enpartikkelbølgefunksjonen

$$\left(\frac{p_k^2}{2m_k} + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad \text{Likn. 5.4}$$

Grunntilstandstettheten kan da regnes ut fra en-partikkelbølgefunksjonene ved en enkel sum

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad \text{Likn. 5.5}$$

Likn 5.3 er avhengig av $\rho(\mathbf{r})$, så den kan ikke løses direkte. Allikevel er det mulig å anta en løsning av ρ . Dette gir ofte en forbedret elektrontetthet dersom det effektive potensialet benyttes til å løse en-partikkellikningene. Den nye elektrontettheten puttes tilbake i Likn 5.3. Om dette repeteres nok ganger, er det mulig å oppnå grunntilstandsenergien gitt et konvergenskriterium ved iterasjon. Dette kalles SCF-teknikk (self-consistent field technique).

Selv om det virker ganske rett frem og enkelt å løse Kohn-Sham likningene, så er det et stort problem; potensialet V_{XC} . Dette potensialet må spesifiseres for å løse likningsettet og kan skrives som en funksjonaldervert av ombytte-korrelasjonsenergien:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{Likn. 5.6}$$

Den eksakte løsningen av Likn 5.6 er som regel ikke kjent, da E_{XC} , som kommer fra Kohn-Sham likningene, ikke er funnet eksakt. Det finnes heldigvis et enkelt system hvor denne er definert, nemlig i en uniform elektrongass hvor $\rho(\mathbf{r}) = \text{konstant}$. Dette brukes videre for å løse andre systemer med en viss nøyaktighet, ved å lage funksjonaler basert på likningen

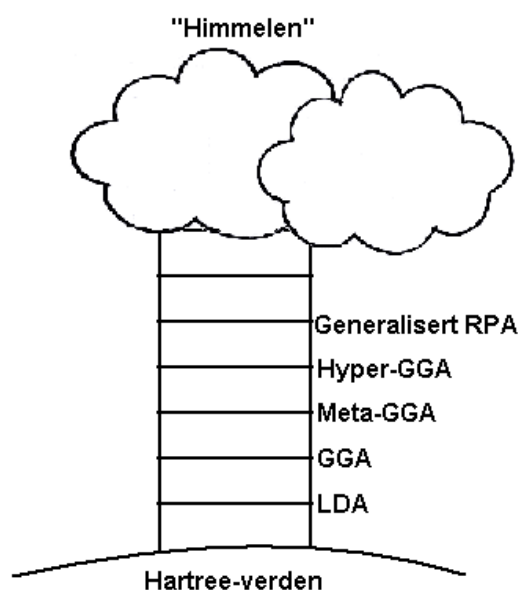
$$V_{XC}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{elektrongass}[\rho(\mathbf{r})]. \quad \text{Likn. 5.7}$$

Denne likningen er den enkleste formen for funksjonaltilnærming og heter lokal tetthetsapproksimasjon (local density approximation, LDA). En annen funksjonal, som også tar høyde for gradienten til elektrontettheten, er generalisert gradientapproksimasjon (generalized gradient approximation, GGA), som er noe mer utviklet og kompleks enn LDA.

5.2 Funksjonaler

Det er blitt vist at den vanskelige delen av DFT involverer et uttrykk som ikke er kjent, nemlig funksjonalen for XC. Det er mange som har bidratt til å lage approksimasjoner til

disse funksjonalene, og det har ført til bedre og mer eksakte resultater i kvantemekaniske beregninger. Den enkleste formen for funksjonaler er LDA, som inneholder det lokale tetthetsbidraget, og GGA, som i tillegg til LDA inneholder gradienten til det lokale tetthetsbidraget. Det finnes også mer komplekse funksjonaler, som meta-GGA og hyper-GGA. Det presiseres at selv om en funksjonal blir mer kompleks, er det ikke alltid den mest komplekse som gir best resultater. En måte å kategorisere funksjonalene er beskrevet av Perdew *et al* [68], der de sammenligner utviklingen med en stige som fører fra jorden til himmelen i "Hartree-verden" med en analogi til bibelen. Figur 12 viser denne sammenligningen. Jo høyere en befinner seg på stigen, jo mer fysisk informasjon inneholder funksjonalene som steg mot den "perfekte metoden", hvor schrödingerlikningen blir løst eksakt.



Figur 12: Analogi gjort av Perdew *et al* [68] for sammenlikning mellom "Hartree-verden" og den virkelige verden. Hvert trinn på stigen representerer funksjonaler: Fra enklest (nederst) til mest kompleks (øverst)

5.2.1 LDA

Den første DFT-funksjonalen som ble utviklet, ble gjort av Kohn og Sham i 1965. Dette ble gjort for å teste likningene de hadde kommet frem til. De forsto fort at de ikke kunne finne V_{XC} eksakt, men gjorde en grov approksimasjon ved å si at alle punkter lokalt i et materiale føler det samme bidraget fra XC som en uniform elektrongass med samme tetthet ville gjort.

Dette betyr at tettheten lokalt kunne ses på som konstant, noe som gjorde kalkulasjonene mye lettere. Bidraget til ombytingen i en uniform elektrongass ble funnet av Enrico Fermi allerede i 1930. Han kom fram til at dette var gitt ved

$$\varepsilon_{\chi}[\rho] = \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{Likn 5.8}$$

for vekselvirkningsenergien per volum ε_{χ} . Dette tilsvarer ombytteenergien

$$E_{\chi} = \int \varepsilon_{\chi}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{Likn 5.9}$$

som er relatert til ombytte-korrelasjonspotensialet ved en enkel derivasjon

$$V_{\chi C} = \frac{\delta E_{\chi C}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{Likn 5.10}$$

De så bort i fra korrelasjonsleddet i XC potensialet. De viste også at dette var samme fremgangsmåte som $X\alpha$ -teori, som er en forenkling av Hartree-Fock teori foreslått av Slater i 1951.

Det eksakte uttrykket for XC i en fri elektrongass er ennå ikke løst eksakt, men løst med høy nøyaktighet ved bruk av tunge, kvantemekaniske Monte-Carlo beregninger. Den totale XC-energien, $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$, blir da benyttet for å løse det totale XC-potensialet i LDA. Så lenge tettheten varierer sakte, gir LDA en grei beskrivelse av materialet. Ved høye variasjoner i elektrontettheten vil LDA gi dårlige resultater, for eksempel ved bidrag fra d- og f-elektroner. For å løse slike systemer, må gradienter av elektrontetthet tas i bruk.

5.2.2 GGA

GGA baserer seg på LDA, men implementerer også et gradientledd av tettheten i uttrykket. Den nye funksjonalen blir da

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]. \quad \text{Likn. 5.11}$$

Det finnes forskjellige utgaver av GGA, der fremgangsmåten som oftest er en av to metoder.

Den første metoden går ut på å parameterisere funksjonalen ved sammenligning av et stort antall materialer til eksperimentelle resultater. På denne måten gir en stadig økning av

parametere bedre resultater. En person som har stått for mye av utviklingen til denne typen funksjonaler er Axel Becke. Disse funksjonalene benyttes ofte i beregninger av mindre systemer som molekyler og enkeltatomer. Dette er en semi-empirisk metode, da funksjonalen avhenger av eksperimentelle data. Metoden er meget god på systemer som er inkludert i basissettet. På den andre siden vil denne typen funksjonaler ikke gi gode resultater på faststoffberegninger, da de kun er tilpasset atomer og små molekyler. To kjente funksjonaler av denne typen er BLYP og B3LYP.

Den andre metoden i utvikling av GGA-funksjonaler er å holde seg til fundamentale prinsipper. Disse prinsippene kan for eksempel være at funksjonalen skal gå mot LDA om tettheten varierer lite eller vekselvirkningshullet skal være korrekt beskrevet. En viktig person i utviklingen av denne typen funksjonaler er John Perdew, som har flere funksjonaler oppkalt etter seg, blant annet PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [69] og PW91 (Perdew-Wang 91) [70]. Disse funksjonalene gir mer nøyaktige beregninger på repeterende systemer som faststoffmaterialer, men derimot svekket nøyaktighet og til tider helt feil resultater på mindre systemer som atomer og molekyler. Ikke-empiriske GGA-funksjonaler tilfredsstiller den uniforme tetthetsgrensen. I tillegg tilfredsstiller de mange kjente, eksakte egenskaper til XC-hullet. I de fleste tilfeller gir ikke-empirisk GGA bedre resultater enn LDA noe som er logisk da de inkluderer flere fysiske ingredienser, men det finnes unntak. Et eksempel er overflatestudier av innskuddsmetaller og oksider hvor LDA gir bedre resultat enn GGA. Da denne oppgaven fokuserer på bulk ZnO, og egenskaper dertil, antas det at GGA funksjonalen implementert i DFT-programpakken VASP er et godt valg.

5.3 VASP

VASP står for Vienna *ab-initio* Simulation Package, og er en kompleks pakke av koder for utførelse av *ab-initio* kvantemekaniske molekylodynamikksimulasjoner ved bruk av pseudopotensialer, samt metoder basert på projektorutvidet bølgemetode (PAW) [71] med planbølgebasissett (PW). Hovedsakelig er metodikken i VASP basert på DFT, men kan også utføre kalkulasjoner med post-DFT-korreksjoner som hybridfunksjonaler med Hartree-Fock-vekselvirkning, mangepartikkel perturbasjonsteori og dynamiske elektronkorrelasjoner innenfor tilnærmingen med tilfeldig fase (RPA).

De implementerte XC-approksimasjonene i VASP er forskjellige utgaver av LDA og GGA som beskrevet i kapittel 5.2. I denne oppgaven er varianten GGA av Perdew, Burke og Ernzerhof (GGA-PBE) benyttet.

5.3.1 Planbølger

I kapittel 5.1.2 ble det vist at Kohn-Sham likningene kan brukes til å løse et vekselvirkende mangepartikkelproblem med et ekvivalent, statisk system. Det statiske systemet er beskrevet av et sett koplede differensiallikninger, som løses iterativt ved representasjon av Kohn-Sham orbitalene som lineærkombinasjon av et sett basisfunksjoner. Mangepartikkelproblemet blir da forenklet og det blir enklere å løse for systemer med flere atomer.

I makroskopiske systemer, som vi gjerne vil gjøre utregninger på, er det snakk om et antall atomer og elektroner i størrelsesorden Avogrados tall (10^{23}). Det betyr at selv med Kohn-Sham likningene må et utall antall bølgefunksjoner løses. Det som gjerne gjøres med dette i DFT er å la en periodisk repeterende enhetscelle representere systemet. Ved å gjøre dette, kan en benytte seg av Blochs teorem på bølgefunksjonene. Bloch beviste at løsning av schrödingerlikningen i et periodisk potensial må være på formen

$$\psi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \text{Likn. 5.12}$$

hvor u_k har periodisiteten til krystallgitteret. Ved å fourierutvikle den periodiske delen slik at

$$u_i = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] \quad \text{Likn. 5.13}$$

kan alle bølgefunksjoner skrives på formen

$$\psi_i(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k})\mathbf{r}]. \quad \text{Likn. 5.14}$$

Her går \mathbf{G} over alle resiproke gittervektorer. Da denne metoden resulterer i beregninger over et uendelig antall resiproke gittervektorer i første brillouinsone (1. BZ), er det laget en forenkling basert på det faktum at bølgefunksjoner i nærheten av hverandre er relativt like. Denne forenklingen går ut på å danne et endelig antall \mathbf{k} -punkter innenfor 1. BZ. Dette kalles den ureduserbare brillouinsonen. Metoden som benyttes for \mathbf{k} -punkter i denne oppgaven er utviklet av Monkhorst og Pack [72]. For å finne antall \mathbf{k} -punkter som trengs for beregningen,

må systemet konvergeres ved konvergenstest. Det testes da for ulike \mathbf{k} -punkter mot totalenergi, trykk, kraft og båndgap, og under et gitt kriterium sier vi at strukturen er konvergent.

5.3.2 Potensialer

Vekselvirkninger mellom atomer og elektroner kan enten beskrives av pseudopotensialer eller *projected augmented wave-method* (PAW-metoden) i VASP.

Pseudopotensialapproksimasjonen benytter det faktum at alle egenskaper til systemet hovedsakelig avhenger av materialets valenselektroner. Det sterke potensialet mellom atomer og elektroner byttes ut med et mye svakere potensial – pseudopotensial – som beskriver alle egenskapene til valenselektronene mens de beveger seg gjennom materialet, også relativistiske effekter. Det at potensialet i kjernen er svakere gjør at løsningen av SL blir enklere og tillater ekspansjon av bølgefunksjonen i et mye mindre basissett. Det finnes både myke og harde pseudopotensialer, avhengig av hvordan overgangen mellom atomkjerner og valenselektroner behandles [73].

I tillegg til hva som er beskrevet for pseudopotensialer, inneholder også PAW-metoden bidrag fra kjerneelektroner. De oppnådde totalenergiene korrigeres for dette bidraget [71].

5.3.3 Supercellemetoden

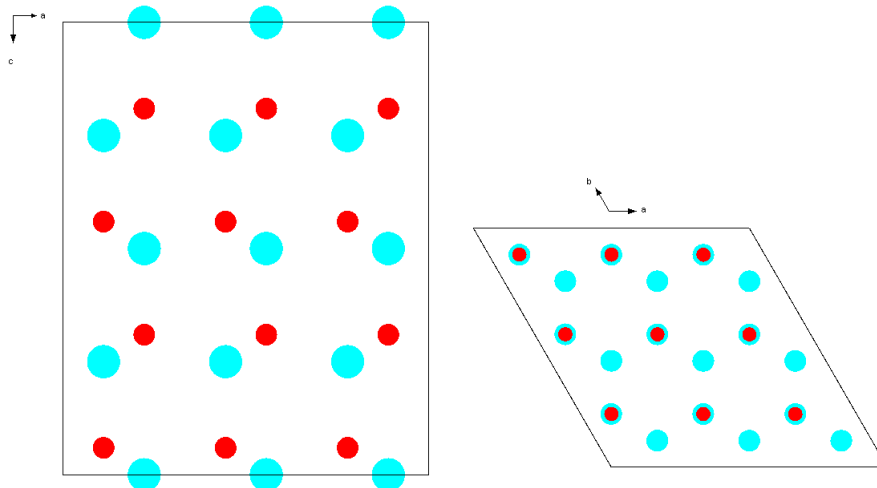
Supercellemetoden er mye brukt i beregninger på defekter i materialer, da det gir muligheten å modellere små konsentrasjoner av defekter. Derimot vil uendelig små konsentrasjoner av defekter kreve uendelig store superceller, noe som ikke er gunstig da tiden det vil ta for beregningen også vil gå mot uendelig. Kriteriet som gjerne blir satt, er en avstand mellom defektene slik at interaksjonen mellom dem blir minimal. For DFT-beregninger på punktdefekter ligger denne avstanden på minst 10 Å. En må lage supercellen med gitterparametere i denne størrelsesordenen.

Metoden går primært ut på å lage en supercelle bestående av flere enhetsceller og generere en defekt i en av disse. Enhetscellen til ZnO har heksagonal struktur med fire atomer og gitterparametere $a = b \approx 3.25$ Å og $c \approx 5.20$ Å. Ved å lage en supercelle som er $3 \times 3 \times 2$ enhetsceller, vil den bestå av 72 atomer med gitterparametere $a = b \approx 9.75$ Å og $c \approx 10.40$ Å.

Dette er den minste avstanden mellom defekter vi ønsker. Da oppgaven konsentrerer seg hovedsakelig om trender, vil dette være tilstrekkelig avstand.

For å lage supercellen til ZnO, benyttes programmet *Diamond 3.0* med celleparametere som vist i Figur 18. Vi utvider denne med tre enhetsceller i *a*- og *b*-retning, samt to enhetsceller i *c*-retning. Den nye cellen er vist i Figur 13. Videre må inngangsfilene til VASP endres, da hovedsaklig filen KPOINTS som definerer hvilke punkter det skal kalkuleres over. Da dette er resiproke verdier brukes den relative **k**-punktstettheten til den som er funnet i kapittel 6.1.1, som da blir en tredjedel av *a*- og *b*-verdien, og en halv av *c*-verdien. Dette fører til 3×3×3 **k**-punkter. Sammenligning med tidligere publiserte artikler [74, 75] tilsier at dette skal være tilstrekkelig for beregninger av defekter i ZnO.

Ettersom enhetscellen til ZnO kun består av to ulike atomer er det relativt sett ingen forskjell på hvor i strukturen innskuddsmetallet plasseres, da avstanden til nærmeste nabo blir den samme på alle sinkposisjoner. Med de kriterier som er beskrevet ovenfor, vil supercellen få kjemisk formel $\text{Zn}_{35}\text{MO}_{36}$, hvor *M* er et innskuddsmetall fra periode fire eller periode fem. Alle 19 grunnstoffer er tatt med i oppgaven.



Figur 13: 3×3×2 supercelle av wurtzitt ZnO. T. h. vist i *ac*-planet. T.v. vist i *ab*-planet

5.3.4 Filer i VASP

Ved bruk av VASP som kvantemekanisk beregningsverktøy må fire innfiler spesifiseres:

INCAR angir hva som skal gjøres. Det spesifiseres hvilke algoritmer som skal benyttes, *cut-off* energi, presisjon, antall iterasjoner samt konvergensbetingelser. Det må også spesifiseres

hvilke filer som skal lagres etter kjøringen er slutt. Konvergensbetingelser i denne oppgaven er satt til 10^{-6} eV for elektronisk konvergens og ionisk konvergens oppnås når alle Hellman-Feynmankrefter er under 0,05 eV/Å.

POSCAR inneholder informasjon om strukturen. Gitterparametere og atomposisjoner spesifiseres, samt hvilke atomer og antallet.

POTCAR spesifiserer hvilke potensialer som benyttes i beregningen. Disse hentes fra en database.

KPOINTS forteller hvilke **k**-punkter det skal beregnes over i den numeriske integrasjonen over Brillouinsonen.

Som vi ser av innfilene i VASP så er det ingen empiriske parametere med i beregningene. Dette er derfor klassifisert som en ab-initio-metode. Som nevnt i innledningen til kapittel 5.3 er det også mulig å gjøre hybrid-DFT beregninger i VASP. Disse er i forskjellig grad semi-empiriske, men skal ikke benyttes i denne oppgaven.

Utfiler fra VASP er mange, avhengig av hva slags beregninger som blir gjort. De viktigste filene for denne oppgaven er forklart her.

OUTCAR er hovedutfilen i VASP. Denne inneholder informasjon om benyttede parametere, **k**-punkter, antall elektroner, energi, krefter på atomer, posisjoner samt en rekke andre parametere.

DOSCAR inneholder informasjon om tilstandstettheten til materialet. Denne filen kan brukes til å plote den totale tilstandstettheten til systemet.

OSZICAR inneholder konvergensinformasjon. Her skrives de elektroniske konvergensiterasjonene ut samt de ioniske konvergensiterasjonene.

CHGCAR er en tung fil som inneholder gittervektorer, atomiske koordinater, total tilstandstetthet multiplisert med volumet på det fine FFT-nettverket og en-sentrale okkupanser av PAW. Filen kan benyttes til å visualisere elektronstrukturen geometrisk, for eksempel med isoflater.

CONTCAR skriver ut de relakserte parameterne til POSCAR etter en kjøring. Denne filen er skrevet i gyldig POSCAR-format slik at den ved en senere anledning kan benyttes som innfilen POSCAR.

5.3.5 Koordinatvalg ZnO

Sinkoksid har en velkjent og enkel heksagonal struktur, med romgruppe 186, $P6_3mmc$ med Hermann-Mauguin-symboler. Siden VASP ikke opererer med vinkler som *input*, må gitterparameterne oppgis i kartesiske koordinater, som gjøres ved å løse følgende matriselikning

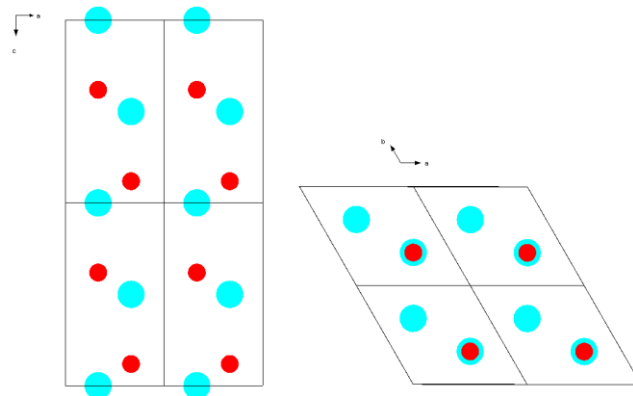
$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 * \mathbf{A} \quad \text{Likn. 5.15}$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{3}) & -\sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ \cos(\frac{\pi}{3}) & \sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{Likn. 5.16}$$

der \mathbf{r}_1 er de heksagonale gitterparameterne, \mathbf{A} er transformasjonsmatrisen, og \mathbf{r}_2 de nye, heksagonale parameterne representert i et 90-graders nettverk. De nye parameterne blir da

$$\mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{3}) & -\sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ \cos(\frac{\pi}{3}) & \sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \cos(\frac{\pi}{3}) & -a_1 \sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ b_1 \cos(\frac{\pi}{3}) & b_1 \sin(\frac{\pi}{3}) & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} \quad \text{Likn. 5.17}$$

Figur 14 viser et skjematisk oppsett av ZnO med parametere fra *ICSD-26170*. Dette er koordinatene som brukes for ZnO gjennom hele oppgaven (før relaksering).



Figur 14: $2 \times 2 \times 2$ supercelle av wurtzitt ZnO med parametre fra *ICSD-26170* før relaksering. Til venstre vises det i *ac*-planet, til høyre i *ab*-planet

6 Modelleringsresultater

Resultater fra DFT-beregningene i hele oppgaven vil bli presentert her. De første avsnittene tar for seg del 1 av oppgaven som omhandler grunntilstanden ZnO, samt en defekt i form av doping med innskuddsmetall fra periode 4 og 5 i det periodiske system. Resten av kapittelet vil omhandle del 2 av oppgaven, som er innføring av en oksygenvakans i strukturen og kommentarer rundt dette.

6.1 Grunntilstandsberegninger på ZnO

Dette delkapittelet tar for seg modelleringer gjort på enhetscellen til ZnO.

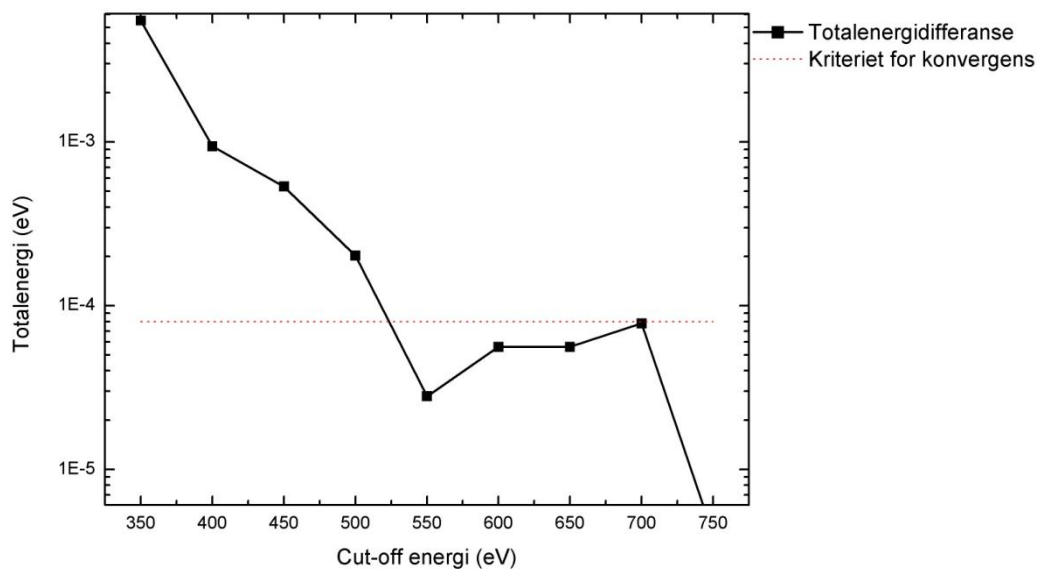
For å gjøre kvantemekaniske beregninger på bulkstrukturer, er det essensielt å ha en viss anelse om hvordan strukturen en skal modellere er bygget opp, altså gitterparametere og atomposisjoner. For at ikke beregningene skal ta mer enn nødvendig datakapasitet, er det viktig å starte med så gode parametere som mulig. Det å finne gitterparametere og atomposisjoner for ukjente strukturer er et stort fagfelt, og ofte ikke mulig med DFT. Derfor er det i denne oppgaven valgt å hente nødvendige strukturparametere fra ICSD (international crystallographic structure database) som settes inn i POSCAR før relaxering (se kapittel 5.3.5).

6.1.1 Konvergenstest

For å oppnå så pålitelige resultater som mulig er det viktig å konvergere alle fysiske egenskaper mot et kriterium. Det er benyttet et forhåndslaget skript for konvergens av både *cut-off* energi og **k**-punktstetthet. Skriptet kopierer enkeltverdier til innfilene, slik at en ikke behøver å starte flere jobber for forskjellige verdier. Kriteriet for *cut-off* konvergens er satt til 2 meV per steg, og med steg satt til 50 eV, blir kriteriet for totalenergikonvergens følgende:

$$\frac{\Delta E_{tot}}{50 \text{ eV}} \leq \frac{2 \text{ meV}}{50 \text{ eV}} \quad \text{Likn. 6.1}$$

hvor ΔE_{tot} er differanse i kalkulert totalenergi. Figur 15 viser en grafisk fremstilling, med logaritmisk skala på y-aksen, av $\Delta E_{tot}/50$ mot *cut-off* energi.

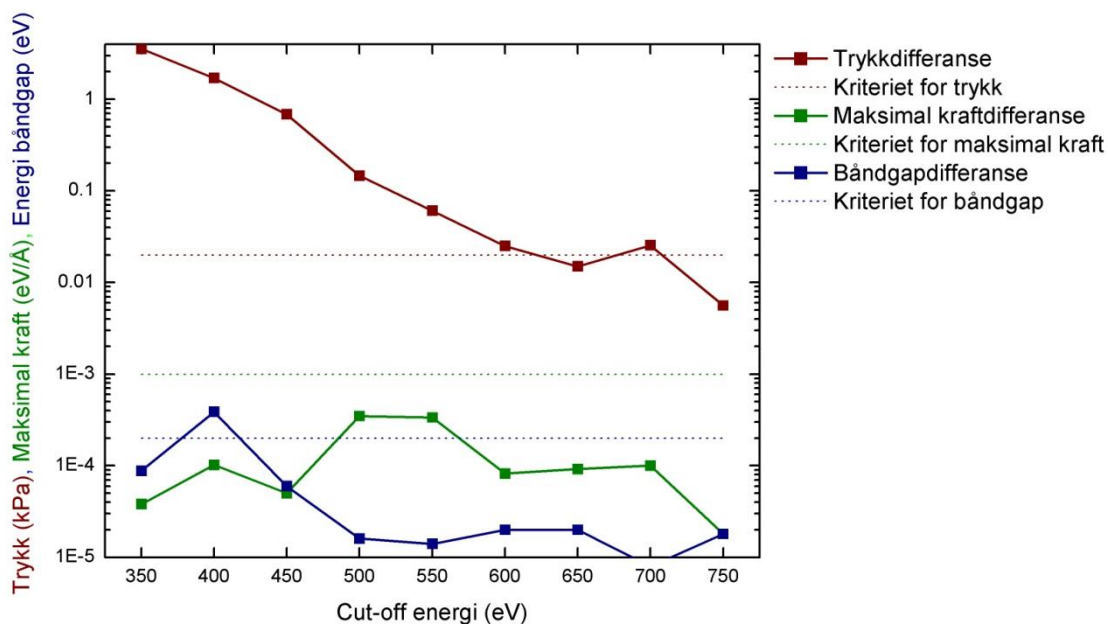


Figur 15: Konvergens av wurtzitt ZnO mht cut-off energi mot totalenergi. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens. Systemet er konverget ved cut-off energi på 550 eV.

Samme metode er brukt på cut-off energi mot trykk, kraft og båndgap. Kriteriene for konvergens er gitt ved

$$\frac{\Delta P}{50\text{eV}} \leq \frac{1 \text{ kbar}}{50 \text{ eV}}, \quad \frac{\Delta F_{Max}}{50\text{eV}} \leq \frac{0,05\text{eV}/\text{\AA}}{50 \text{ eV}}, \quad \frac{\Delta E_{Gap}}{50\text{eV}} \leq \frac{10 \text{ meV}}{50 \text{ eV}} \quad \text{Likn. 6.2-6.4}$$

Resultatet av beregningene kan leses ut av Figur 16.



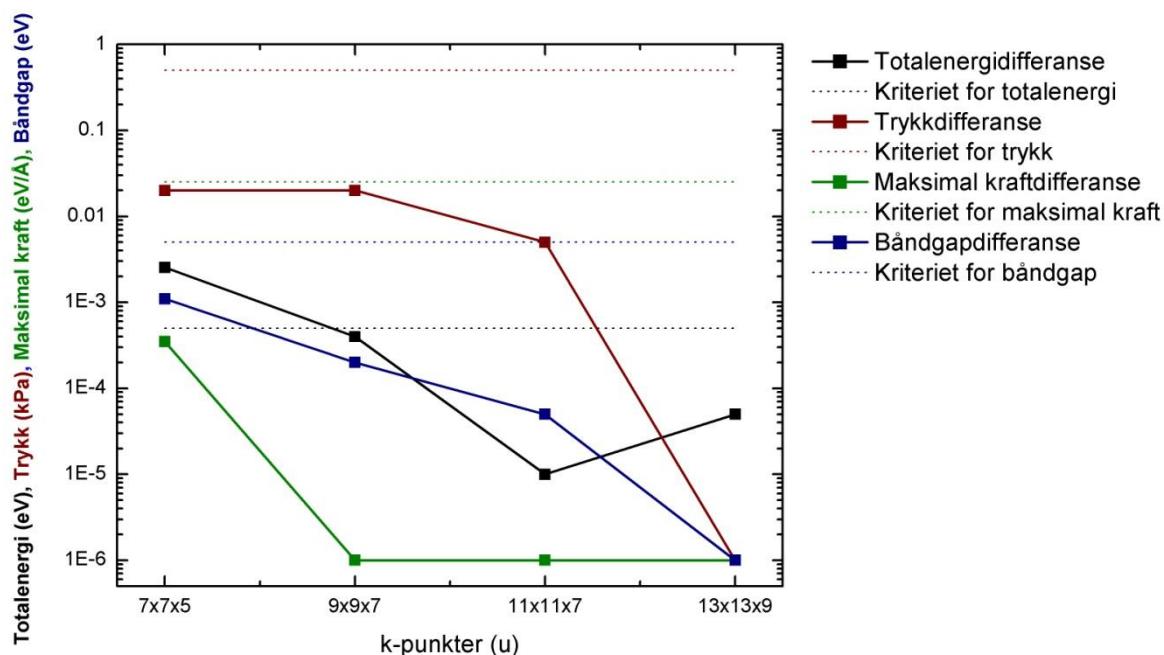
Figur 16: Konvergens av wurtzitt ZnO mht cut-off energi mot kalkulert trykk, krefter og båndgap. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens.

Som tidligere nevnt er det vanskelig å få konvergent oksider nøyaktig uten å måtte bruke mye datakraft. Det er valgt en *cut-off* energi på 550 eV for videre beregninger da dette oppfyller de fleste konvergenskriterier.

Det neste som må konvergeres er **k**-punktstetthet. Det er her anvendt et skript hvor forhåndsvalgte **k**-punkter er skrevet i en innfil. Disse kopieres over i KPOINTS som benyttes til kjøringen. Det er benyttet steg på to punkter i *a*-retning per kjøring. Da dette er en heksagonal celle vil det bli andre verdier på *c*-aksen, som er lengre enn *a* og *b*. Det er kun benyttet odde tall i beregningene. Kriteriet for konvergens av totalenergi mot **k**-punkter blir

$$\frac{\Delta E_{tot}}{N_k} \leq \frac{1 \text{ meV}}{2}. \quad \text{Likn. 6.5}$$

Kriteriene for konvergens av trykk, kraft og båndgap blir analogt til konvergens mot *cut-off* energi (Likn.6.2-6.4). Figur 17 viser konvergens av fysiske egenskaper mot **k**-punkter og kriteriet for dette.



Figur 17: Konvergens av wurtzitt ZnO mht k-punkter mot totalenergi, trykk, krefter og båndgap. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens.

Alle verdier er godt konvergente allerede ved 7×7×5, bortsett fra totalenergien som konvergerer ved 9×9×7 **k**-punkter. Denne **k**-punktstettheten vil bli benyttet i resten av oppgaven.

6.1.2 Relaksering av enhetscellen

For å få pålitelige resultater, er relaksering av alle eksterne krefter nødvendig. Dette gjøres enkelt i VASP ved ionisk relaksasjon. Setter inn nødvendige parametere i INCAR, som blir sendt ut som Tabell 3.

Det som er nytt i denne INCAR-filen, er fire spesifikasjoner under *Ionic relaxation*. Disse definerer hva som skal gjøres før strukturen er korrekt relaksert. EDIFFG spesifiserer kriteriet for konvergens. Det at den er negativ betyr at Hellman-Feynman-krefter mellom alle atomene i strukturen må være mindre enn 0.05 eV/\AA før iterasjonene stopper. NSW viser maksimalt antall ioniske iterasjoner VASP skal utføre for å oppnå relaksasjon. IBRION definerer hvilken algoritme som skal benyttes for flytting av ioner; IBRION = 1 er en RMM-DIIS algoritme som er det beste valget om strukturen befinner seg i nærheten av det lokale minima. ISIF bestemmer hva som skal relakseres. ISIF = 3 relakserer både atomposisjoner og gitterparametere.

Det må alltid foretas en kalkulasjon etter alle krefter på ioner er relaksert slik at elektronisk relaksasjon blir korrekt. Det er benyttet et skript til dette formålet, slik at VASP leser inn første INCAR, relakserer strukturen mht ioner, lagrer atomposisjoner i POSCAR for så å lese inn en ny INCAR og starte kjøringen på nytt. I denne oppgaven er alle relakseringer mht ioner kjørt tre ganger, hvor første kjøring er en grovkjøring med INCAR som vist i Tabell 3. Andre kjøring er kjørt med noe høyere elektronisk nøyaktighet, ved å sette EDIFF = $1\text{E-}6$ og PREC = Accurate. Siste kjøring er samme som andre, bare uten parametere for ionisk relaksasjon. ENAUG er satt til 2000 for alle kjøringer, som er *cut-off* for de utvidede ladningene (augmented charge). Standard for ENAUG er EAUG fra POTCAR, men ved modellering av oksider oppstår det høy drift i strukturen. Det er derfor nødvendig å øke denne betraktelig.

Nye gitterparametere og atomposisjoner kan leses ut av Figur 18. Det er ikke mye endring i gitterparametere og atomposisjoner, noe som indikerer at første valg av koordinater ikke var et dårlig valg. Disse parameterne benyttes til videre beregninger.

Tabell 3: INCAR for ionisk relaksering

```
INCAR for ionic relaxation,

  Electronic relaxation
ALGO  = Fast
NELMIN = 4
EDIFF  = 1E-5
ENCUT  = 550
ENAUG  = 2000
PREC   = Normal
LREAL  = .FALSE.
ISMEAR = -5
SIGMA  = 0.2
ISPIN  = 2

  Ionic relaxation
EDIFFG = -0.05
NSW    = 80
IBRION = 1
ISIF   = 3

  Output options
NWRITE = 1

  Memory handling
NPAR   = 4
LPLANE = .TRUE.
LSCALU = .FALSE.
NSIM   = 4
```

```

ZnO_P63mc_26170
3.249860                                     #Gitterkonstant
0.500000000 -0.8660254040 0.000000000      #Gitterparameterne
0.500000000 0.8660254040 0.000000000
0.000000000 0.000000000 1.60210594
2 2                                           #Antall atomer i enhetcellen
Zn O                                         #Atomer i beregningen
Direct                                       #Direkte koordinater
0.33333000 0.66667000 0.00071              #Atomposisjoner
0.66666700 0.33333300 0.50071
0.33333000 0.66667000 0.38179
0.66667000 0.33333300 0.88179

```

Figur 18: POSCAR etter ionisk relaksering av wurtzitt ZnO, med kommentarer.

6.2 Grunntilstandsberegninger på metalledopet ZnO ved bruk av supercellemetoden, $\text{Zn}_{n-1}\text{MO}_n$

I det følgende kapittel vil resultater av beregninger med interstitielle metallatomer i sinkoksid ved bruk av supercellemetoden bli presentert. Alle elementene (med unntak av sink) vil bli gjennomgått. Det første delkapittelet omhandler konvergens av supercellen med hensyn på størrelse, og da også interaksjoner mellom defekter. Det etterfølgende kapittelet tar for seg en skjematisk grovsortering av alle materialene og skiller ut de mest lovende forbindelsene mht elektroniske energier, relative energier og båndgap. Det vil også bli gitt referanser som peker på gunstige forbindelser fra tidligere publiserte artikler.

6.2.1 Størrelsekonvergens

Også størrelsen av supercellen er viktig å konvergere gitt et spesifikt kriterium. Dette gjøres, som nevnt i kapittel 5.3.3, for at interaksjonen mellom defekter skal være neglisjerbar. Det er valgt å ta utgangspunkt i supercellen med 72 atomer, da denne er omtalt i litteraturen som stor nok [74]. Det er valgt å gjøre størrelsekonvergens på det substituerte systemet $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$ relativt til rent ZnO med fire forskjellige størrelser på supercellen. Kriterium for konvergens er satt til 0.1 eV per økning. Det er innenfor feilmarginen diskutert av A. F. Kohan *et al* [44], hvor de setter kriteriet av størrelsekonvergens til 0.4 eV for ko-doping av ZnO med to substituenten.

Tabell 4 viser totalenergi fra beregningene av rent ZnO og $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$ og den relative energiforskjellen, samt CPU-tid for beregningen.

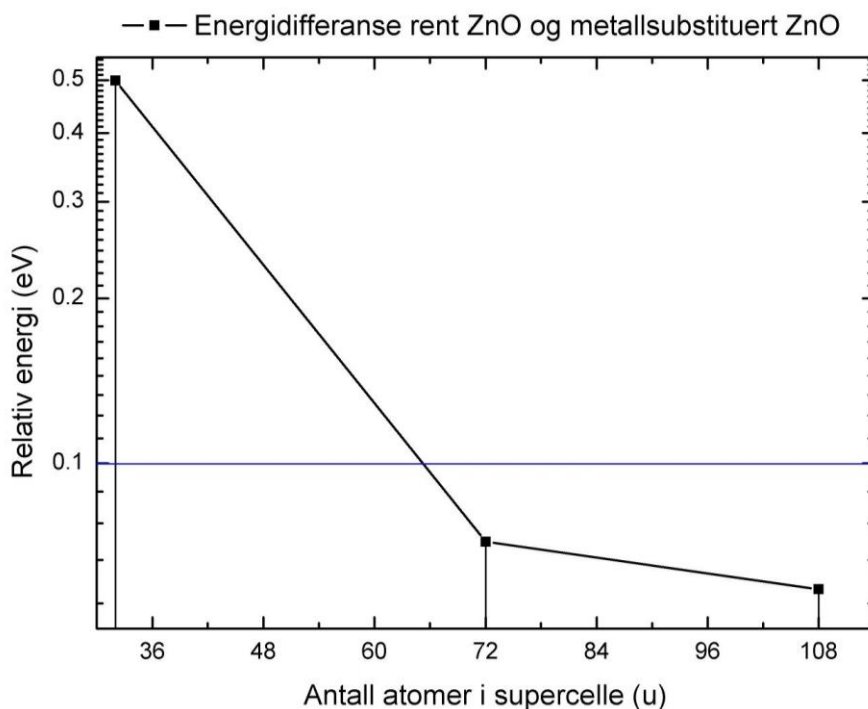
Tabell 4: Størrelsekonvergens av $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$ relativt til rent Zn_nO_n . Den relative energidifferansen er det som må konvergere. CPU-tid er også tatt med i tabellen for vurdering.

Supercelle	Antall atomer	Totalenergi ZnO (eV)	Totalenergi $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$ (eV)	Relativ energi (eV)	Energidifferanse (eV)	CPU-tid (timer)*
1×1×1	2	-18.163	-	-	-	-
2×2×2	32	-145.282	-152.886	7.604	0.499	35
3×3×2	72	-326.883	-334.986	8.103	0.072	150
3×3×3	108	-490.330	-498.361	8.031	0.059	305
4×4×3	192	-871.709	-879.799	8.09	-	2074

* CPU tid er real time ganget med antall kjerner i bruk. Tiden er for beregning av $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$.

Ved å øke supercellen fra 72 til 108 atomer, altså fra 3×3×2 til 3×3×3, gir dette en økning på 0.072 eV for $\text{Zn}_{n-1}\text{VO}_n$, som er under kriteriet på 0.1 eV. Dette viser at utgangspunktet med 72 atomer er et godt alternativ, både fordi det ligger under det gitte kriteriet og fordi det ikke skaper problematikk med kalkulasjoner som tar alt for mye prosessorkraft.

Figur 19 viser grafisk fremstilling av Tabell 4.



Figur 19: Grafisk fremstilling av energidifferansen i ZnVO relativt til ZnO mot økning i supercelle. Logaritmisk skala på y-aksen. Horisontal linje ved 0.1 eV er kriteriet for konvergens, noe som oppnås ved å øke størrelsen på supercellen fra 72u til 108u. 72u er derfor tilstrekkelig.

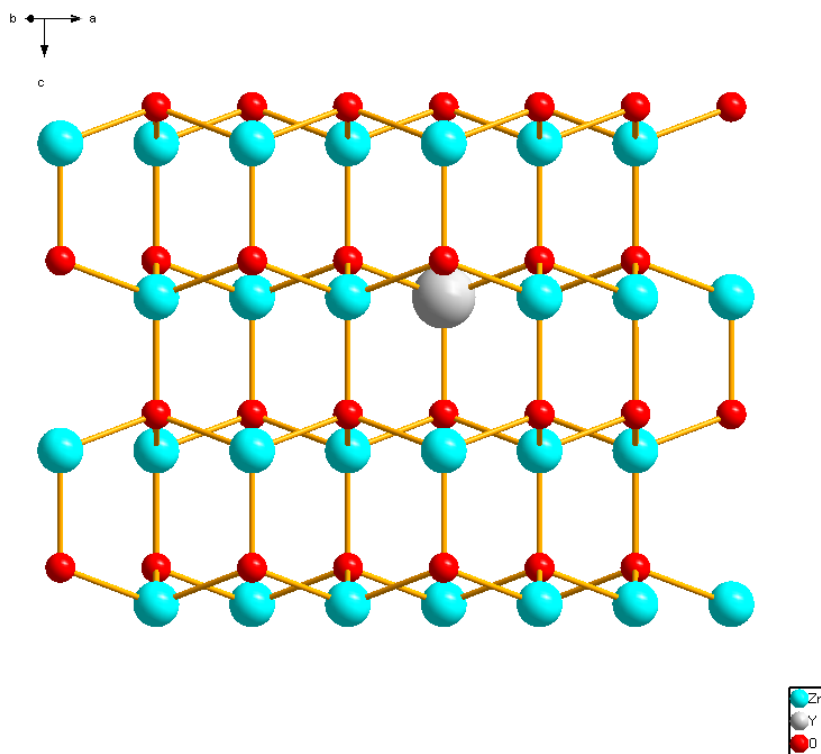
6.2.2 Zn₃₅MO₃₆: Isovalent Substitusjon

Etter å ha konvergert alle parametere kan beregninger på større systemer utføres med visshet om at resultatene er så gode som de får blitt med mulighet å diskutere avviket. Det som er naturlig å gjøre på dette tidspunkt er å lage et system med alle mulige metall-dopede forbindelser, for så å kjøre disse med parametere funnet fra konvergenstestene. Dette er gjort systematisk. Strukturene er ionisk relaxert slik at alle Hellman-Feynman-krefter er under 0.05 eV/Å. Resultater av kalkulasjoner, i form av totalenergi og båndgap, er vist i Tabell 5. Figur 20 viser et eksempel på supercelle med gitterparametere etter beregningen.

Tabell 5: Oversikt over kalkulert totalenergi og spinnpolarisert båndgap ved substitusjon av innskuddsmetaller på sinkplass i wurtzitt ZnO.

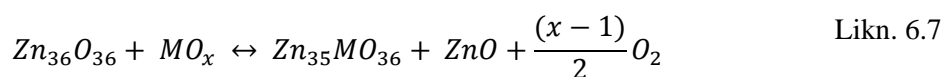
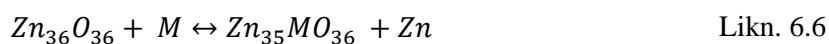
Innskuddsmetall	Støkiometri	Totalenergi (eV)	Båndgap (spinn opp/spinn ned)(eV)
Sc	Zn ₃₅ ScO ₃₆	-336.746	0.84
Ti	Zn ₃₅ TiO ₃₆	-336.292	0.79
V	Zn ₃₅ VO ₃₆	-335.824	0.83
Cr	Zn ₃₅ CrO ₃₆	-334.977	0.79/0.85
Mn	Zn ₃₅ MnO ₃₆	-333.192	0.76
Fe	Zn ₃₅ FeO ₃₆	-333.572	0.63/0.86
Co	Zn ₃₅ CoO ₃₆	-331.631	0.47*/0.88
Ni	Zn ₃₅ NiO ₃₆	-329.530	0.57/0.44*
Cu	Zn ₃₅ CuO ₃₆	-327.815	0.61/0.46*
Zn	Zn ₃₆ O ₃₆	-327.577	0.736
Y	Zn ₃₅ YO ₃₆	-336.487	0.82
Zr	Zn ₃₅ ZrO ₃₆	-337.378	0.75
Nb	Zn ₃₅ NbO ₃₆	-336.269	0.67/0.7
Mo	Zn ₃₅ MoO ₃₆	-334.640	0.74/0.77
Tc	Zn ₃₅ TcO ₃₆	-332.611	0.80
Ru	Zn ₃₅ RuO ₃₆	-330.663	0.85
Rh	Zn ₃₅ RhO ₃₆	-329.563	0.30*/0.86
Pd	Zn ₃₅ PdO ₃₆	-327.243	0.35*/0.81
Ag	Zn ₃₅ AgO ₃₆	-325.295	0.72/0.55*
Cd	Zn ₃₅ CdO ₃₆	-326.148	0.75

* defekttilstander i båndgapet



Figur 20: Eksempel på 3x3x2 $Zn_{35}MO_{36}$ supercelle. Her $Zn_{35}YO_{36}$ vist i hkl-posisjon 0, 1, 0.

Det er essensielt å finne de strukturene som er mest gunstige mht stabilitet, båndgap og defektdannelsesenergi. Førstnevnte krever et referansepunkt der det tas hensyn til hva som reagerer og sluttprodukt. Det finnes to ulike referansepunkt her, både metallet i ren form og oksidet til metallet. De to reaksjonslikningene vil se slik ut:



For å få riktig referansepunkt så er også metaller og oksider beregnet ved bruk av DFT med samme inngangsparametere som supercellen. Tabeller med totalenergi for metaller og metalloksider samt støkiometri er medlagt i appendiks iii).

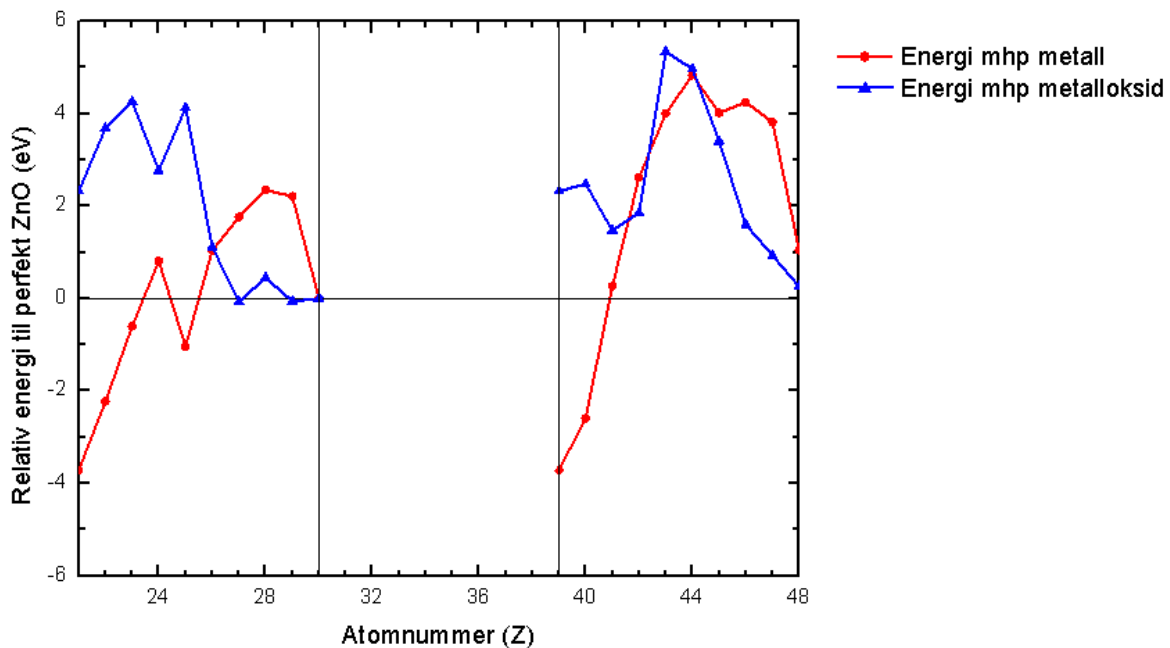
For oksygenenergi benyttes $E_{O_2} = -9.86$ eV [76] som er totalenergien beregnet med GGA.

Med tanke på stabilitet, vil følgende likninger bli vurdert:

$$E_{M-rik}(M_{Zn}) = E(Zn_{35}MO_{36}) + E(Zn) - (E(Zn_{36}O_{36}) - E(M)), \quad \text{Likn. 6.8}$$

$$E_{O-rik}(M_{Zn}) = E(Zn_{35}MO_{36}) + E(ZnO) + E\left(\frac{(x-1)}{2}O_2\right) - (E(Zn_{36}O_{36}) - E(MO_x)), \quad \text{Likn. 6.9}$$

der alle energiuttrykk er beregnet totalenergi for systemet. Om $E(M_{Zn})$ er negativ, er det en indikasjon på at det er gunstig å substituere Zn med M . På grunn av oksidets tilstedeværelse i alle systemer, kan det antas at Likn. 6.9 er den mest relevante likningen mht stabilitet. Figur 21 viser plot av Likn. 6.8 og Likn. 6.9 mot atomnummer i periodesystemet. For isovalente substitusjoner vil det tidlig i periodesystemet (periode 4: Sc-Mn, periode 5: Y-Rh unntatt Nb) være ugunstig å bytte ut Zn med M (ved vurdering av Likn. 6.9). For senere substituenten (periode 4: Fe-Cu, periode 5: Pd-Cd) vil det være mer gunstig med en relativ energiforskjell til ren wurtzitt ZnO mellom -0.1 og 1.2 eV.



Figur 21: Beregnet totalenergi for defektstruktur relativt til perfekt wurtzitt ZnO i metallrike og oksygenrike omgivelser, plottet mot atomnummer Z .

6.2.3 $Zn_{35}MO_{36}$: Aliovalent Substitusjon

I kapittel 6.2.2 er alle substituenten presset til å erstatte sink uten effektiv ladning, altså i oksidasjonstrinn 2+. Dette kalles isovalent substitusjon. Det er hensiktsmessig å tro at denne konfigurasjonen ikke er den mest gunstige da flere av metallene ikke har dette oksidasjonstrinnet. Det vil være relevant å se på en aliovalent substitusjon av alle metallene i

et mer gunstig oksidasjonstrinn. Metalloksidet til elementene er valgt som utgangspunkt for valens i denne substitusjonen, og støkiometrien kan leses ut av Tabell 10 i Appendiks iii).

Ved å fjerne eller legge til elektroner i reservoaret vil også totalenergien av systemet minke eller øke. Totalenergilikningene vil da bli følgende:

$$E_{M-rik}(M_{Zn}^q) = E([Zn_{35}MO_{36}]^q) + E(Zn) - (E(Zn_{36}O_{36}) - E(M)) + qE(e'), \quad \text{Likn. 6.10}$$

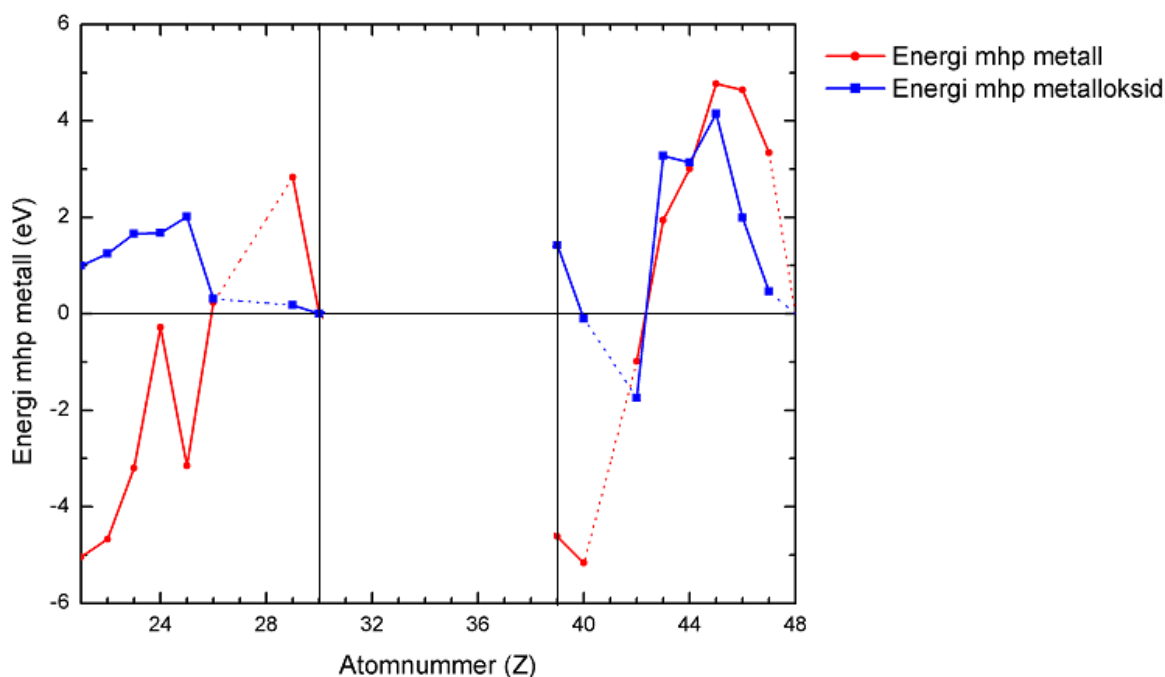
$$E_{O-rik}(M_{Zn}^q) = E([Zn_{35}MO_{36}]^q) + E(ZnO) + E\left(\frac{(x-1)}{2}O_2\right) - (E(Zn_{36}O_{36}) - E(MO_x)) + qE(e'), \quad \text{Likn. 6.11}$$

hvor $E(e')$ er totalenergien for ett elektron. Denne bestemmes gjennomsnittlig med en grov approksimasjon relativt til perfekt ZnO:

$$E(e') = \left[E(0) - \frac{|E(+1)| + |E(-1)|}{2} \right] + |E(0) - E(+1)| \quad \text{Likn. 6.12}$$

hvor $E(q)$ er totalenergien til perfekt ZnO med ladning q . Første del av likningen er en gjennomsnittlig korreksjon (på grunn av potensialforskjell) og andre del er energien til ett enkelt elektron i valensbåndet. $E(e')$ er beregnet til 1.5 eV.

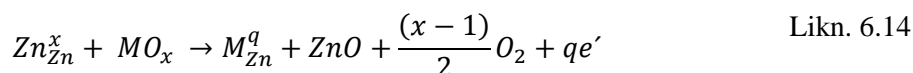
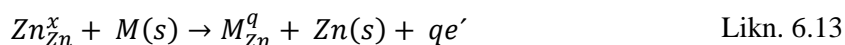
Figur 22 viser en grafisk fremstilling av Likn. 6.13 og Likn. 6.14 mot atomnummer i periodesystemet. En kan se den samme trenden som i Figur 21, bare med lavere relativ energi for tidlige substituenten (periode 4: Sc-Mn, periode 5: Y-Rh) og noe høyere energi for senere substituenten (periode 4: Fe-Cu, periode 5: Pd-Cd). Dette er ved betraktning av Likn 6.11, som antas å være likningen som styrer stabiliteten. Det er ikke gjort ladningskompenserte beregninger på substituentene Co, Ni, Nb og Cd. Det antas at disse er i sitt mest stabile oksidasjonstrinn ved divalent substitusjon.



Figur 22: Beregnet totalenergi for defektstruktur, med ladning q , relativt til perfekt ZnO i metallrike og oksygenrike omgivelser, plottet mot atomnummer Z . Prikket linje betyr at det ikke er gjort beregninger på disse innskuddsmetallene i ladet tilstand.

6.3 Dannelsesenergi for metalldefekter

Dannelsesenergien for metalldefekter sier noe om defektstabilitet ved alle verdier av ferminivå (se kapittel 3.3), og regnes ut ved bruk av den generelle likningen for defektdannelse (Likn. 3.2). De konkrete likningene som må vurderes mht ZnO og metallsubstituent, M , er følgende:



Dette indikerer om defekten substitueres inn på sinkplass i enten metallrik (Likn 6.13) eller oksygenrik (Likn. 6.14) atmosfære, som er de to definerte ytterpunktene for det kjemiske potensialet.

6.3.1 Dannelsesenergi i grunntilstanden

Metode

I grunntilstanden er det ikke påsatt partialtrykk og temperaturen er 0 K, så de to faktorene som avhenger av trykk og temperatur i kjemisk potensial forsvinner. Det som da står igjen vil være kjemisk potensial i grunntilstanden som antas å være totalenergi regnet ut med DFT. Disse er gitt ved

$$\mu_{Zn}^0 = E^{tot}[Zn(s)], \quad \mu_{ZnO}^0 = E^{tot}[ZnO(s)] \quad \text{og} \quad \mu_O^0 = \frac{1}{2}E^{tot}(O_2(g)). \quad \text{Likn. 6.15-6.17}$$

Det samme gjelder for det kjemiske potensialet til metallet M . Strukturer med defekt uten ladning vil ha den samme verdien som energiuttrykket vurdert i kapittel 6.2.2 uavhengig av ferminivå. Fullstendig likning for dannelsesenergi til en defekt med ladning q , vil bli

$$E^f(q) = E^{tot}[Zn_{35}MO_{36}] - E^{tot}[Zn_{36}O_{36}] + \mu_{Zn} - \mu_M + q\mu_e \quad \text{Likn. 6.18}$$

hvor μ_e er ferminivået til den perfekte strukturen. I prinsippet kan denne ha verdi mellom valensbåndets maksimum (VBM) og ledningsbåndets minimum (LBM). Det er mulig å regne ut alle verdier μ_e kan ha ved følgende totalenergilikning

$$\epsilon_{VBM} = E_{perfekt}^{tot}[0] - E_{perfekt}^{tot}[+1] \quad \text{Likn. 6.19}$$

og

$$\epsilon_{CBM} = E_{perfekt}^{tot}[0] - E_{perfekt}^{tot}[-1] \quad \text{Likn. 6.20}$$

hvor $E_{perfekt}^{tot}[q]$ angir totalenergien til den perfekte strukturen med ladning q . Følgelig vil

$$\epsilon_{VBM} < \mu_e < \epsilon_{CBM}. \quad \text{Likn. 6.21}$$

Alivalent substitusjon i VASP gjøres ved å ta ut eller legge til elektroner i elektronreservoaret. Problemet er at elektronene ikke er direkte relatert til metallsubstituenten, men relatert til hele systemet. Supercellen her er av begrenset størrelse slik at det vil oppstå en homogen potensialforskjell over materialet på grunn av nøytralisering. Hadde supercellen vært ubegrenset, ville potensialforskjellen vært neglisjerbar. For å korrigere for dette i

begrenset supercelle, adopteres metoden beskrevet av Mattila *et al* [66]. Det er mulig å bestemme ϵ_{VBM} for den defekte strukturen fra egenverdien til valensbåndet i den perfekte strukturen. Metoden går ut på å bestemme potensialet på en testladning i et bulkliknende område i defektstrukturen, V_D , og vurdere dette mot potensialet på det samme atomet i den perfekte strukturen, V_P . Valensbåndenergien vil være gitt ved

$$\epsilon_{VBM,D} = \epsilon_{VBM,P} + (V_D - V_P), \quad \text{Likn. 6.22}$$

hvor senket skrift D og P er hhv defekt og perfekt struktur. Dette gir et korreksjonsledd til dannelsesenergien av ladede defekter som

$$E_{SCK} = q(V_D - V_P), \quad \text{Likn. 6.23}$$

hvor q er den relative ladningen til defekten. SCK står for supercellekorreksjon.

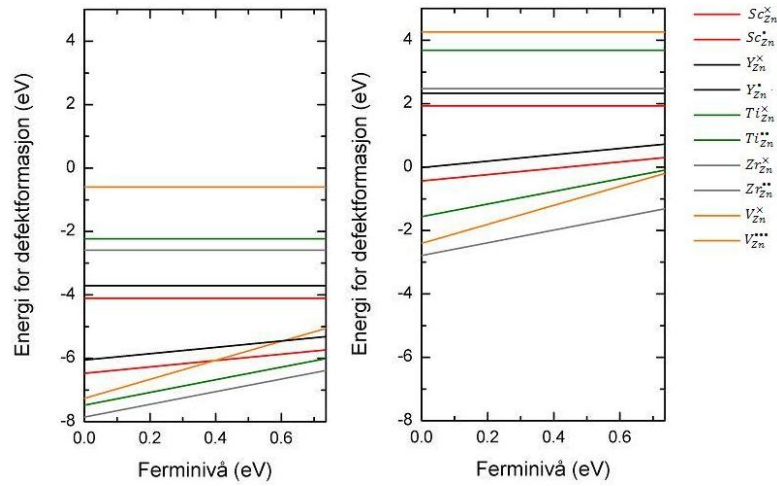
På grunn av kraftig underestimering av båndgap ved bruk av LDA og GGA (se kapittel 5.2), er det i mange tilfeller grunn til å korrigere båndgapet slik at det kalkulerter faller sammen med det eksperimentelle. Dette er ikke gjort i denne oppgaven da det ikke er hensiktsmessig. Problemet med korrigering av båndgap er at både valensbåndmaksima og ledningsbåndminima vil skiftes. På grunn av usikkerheten dette kan skape, er det valgt å se bort fra metoden.

Resultat

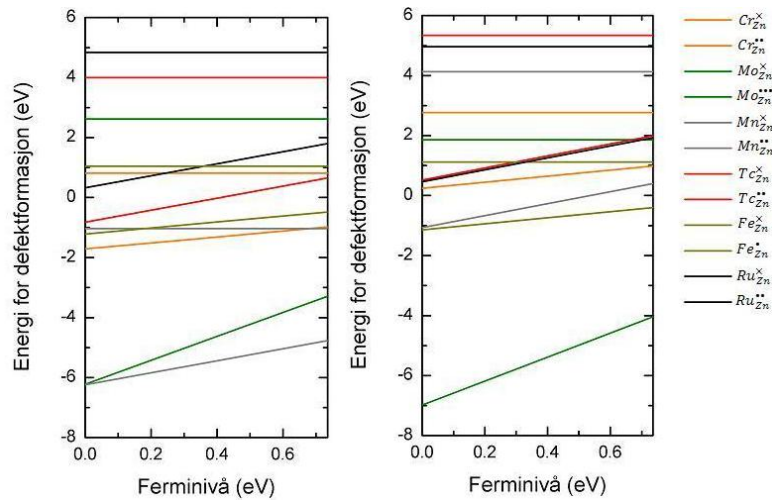
Kjemisk potensial av isovalente og aliovalente substituenten ved 0 K antas å være det samme som totalenergiene beskrevet i hhv kapittel 6.2.2 og 6.2.3 for $\mu_e = \epsilon_{VBM}$.

For å plote differansen i dannelsesenergi mot ferminivå, så er energien til valensbåndmaksimum, ϵ_{VBM} , og ledningsbåndminimum, ϵ_{LBM} , beregnet med korreksjon for det homogene elektrostatiske potensialet i supercellen, E_{SCK} . Valensbåndmaksimum settes som nullpunkt. Ferminivået er kalkulert til verdier i intervallet $0 < \mu_e < 0.736$ eV. Som nevnt flere ganger så er dette en kraftig underestimering av båndgap som er funnet med eksperimentelle metoder.

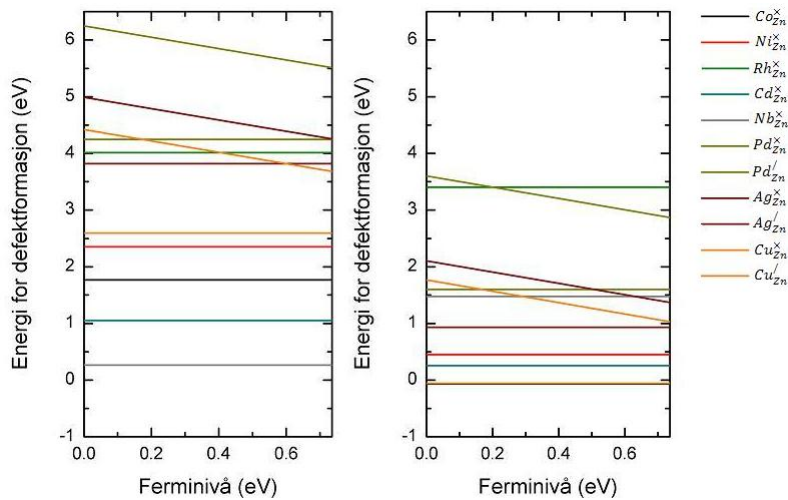
Resultat av dannelsesenergien for metalldefekter i ulike ladningstilstand (nøytralt og ladet) er vist i Figur 23-Figur 25. Grafen av samme farge som ligger lavest i energi, er den mest gunstige defekttilstanden.



Figur 23: Dannelsesenergi for metalldefekter (Sc-V) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære. T.h i oksygenrik atmosfære.



Figur 24: Dannelsesenergi for metalldefekter (Cr-Ru) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære. T.h i oksygenrik atmosfære.



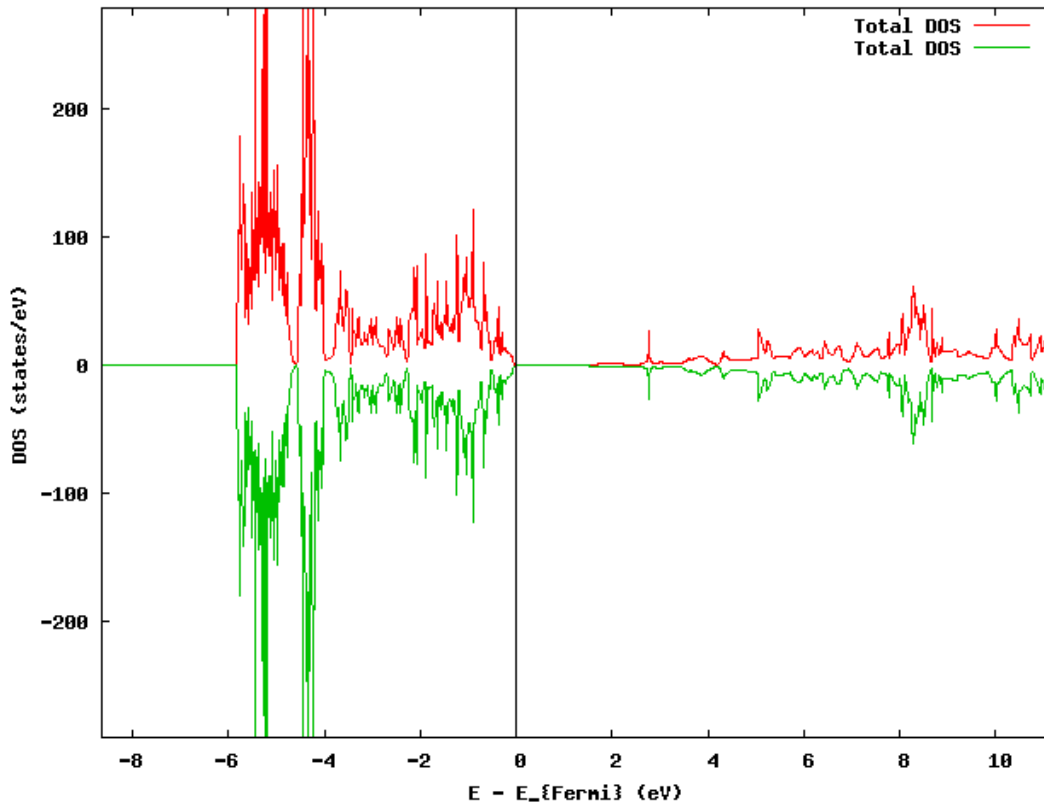
Figur 25: Dannelsesenergi for defekter (Co, Ni, Rh, Cd, Pd, Ag og Cu) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære. T.h i oksygenrik atmosfære.

Alle strukturer som inneholder en defekt i høyere oksidasjonstrinn enn Zn vil være mer gunstig i ladet tilstand enn sin nøytrale tilstand. På motsatt side vil de strukturer med defekt i lavere oksidasjonstrinn være mer gunstig i sin nøytrale tilstand enn i sin ladede tilstand. Det er ikke mulig å si om en defekt kan eksistere i flere oksidasjonstrinn ut fra resultatene vist her. En av grunnene til dette er at en må ta i betraktning at estimert båndgap er ca 2.5 eV lavere enn hva som er oppnådd med eksperimentelle resultater. Ved ekstrapolering av båndgapet kunne det vært mulig å estimere om flere oksidasjonstrinn faktisk er mulig. Sannsynligvis vil både valensbåndminima og ledningsbåndminima endres. Ved bruk av en hybrid-funksjonal i beregninger kan dette gjøres mer presist [76]. I en publikasjon av Huang *et al* er det blitt utført en ekstrapolering av båndgapet til ZnO dopet med Cu [65]. Resultatene for Cu vist i Figur 25 er konsistente med disse for gjeldende ferminivåverdier.

6.4 Tilstandstettheter fra isovalent og aliovalent substitusjon av metallsubstituent

Ved bruk av et enkelt skript er det mulig å lage en grafisk fremstilling av tilstandstettheter (DOS). Skriptet bruker koordinater for tilstander presisert i utfilen DOSCAR og henter ferminivå fra OUTCAR. I den grafiske fremstillingen settes $E - E_f = 0$ på x-aksen, slik at ferminivået blir ved $E = 0$ eV. Det plottes to grafer; en for spinn opp og en for spinn ned merket med hhv rødt(opp) og grønt(ned). Grunnen til dette er at det utføres en spinnpolarisert kalkulasjon og tilstandstettheten kan være forskjellig for de to spinnmulighetene, spesielt ved odde antall valenselektroner. Figur 26 viser tilstandstettheten av rent ZnO etter siste elektroniske relaksering. Elektronkonfigurasjonen til Zn^{2+} er $[\text{Ar}]3d^{10}$, mens for O^{2-} er den $[\text{Ne}]$. Beregningene opererer med alle 4s- og 3d-elektronene i sink som valenselektroner, samt 2s- og 2p-elektronene for oksygen. Dette fører til et samlet antall valenselektroner på 648 i $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$. Båndgapet til $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$ er beregnet til 0.736 eV.

For å gjøre det oversiktlig, er det valgt å plote tilstandstettheter for noen systemer med samme egenskaper, for så å referere til hvilke andre systemer dette gjelder for.



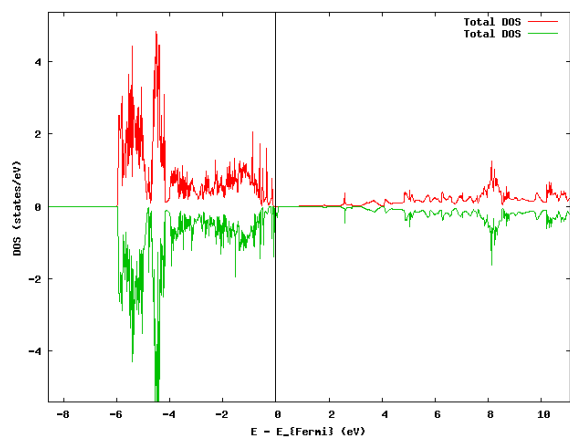
Figur 26: Tilstandstetthet av rent wurtzitt ZnO. Spinnpolarisert kalkulasjon gir opphav til spinn-opp- og spinn-ned-graf i plottet. Linjen ved $E=0$ viser ferminivå.

6.4.1 Svakt p-dopet

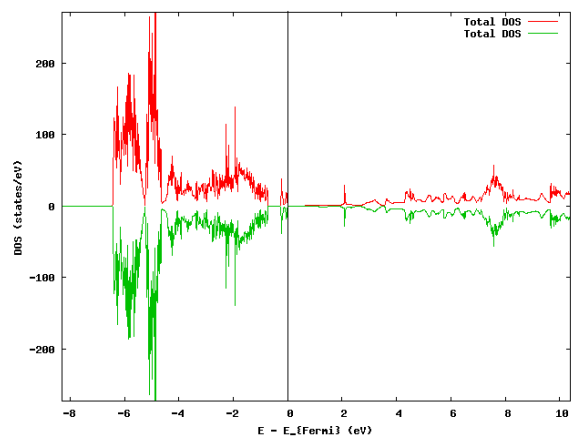
De mest lovende systemene for svak p-doping av ZnO, er substituentene Ag og Cu. Ut fra resultater i kapittel 6.2.2 og 6.2.3 er det lett å se at Ag^{2+} er mindre stabilt enn Ag^+ i oksygenrik atmosfære, mens Cu^+ er mindre stabilt enn Cu^{2+} . For systemene med Ag^+ og Cu^+ vil totalt antall valenselektroner være 648, altså det samme som for rent sinkoksid. For Ag^{2+} og Cu^{2+} vil det være 647 valenselektroner.

Figur 27 og Figur 28 viser tilstandstettheter av $\text{Zn}_{35}\text{AgO}_{36}$ med hhv Ag^{2+} og Ag^+ . Den mest stabile defekten av disse to, er Ag^+ . Det vil si at det ikke vil være markant p-doping i materialet, men heller et fylt defektnivå ca 0.1 eV under ledningsbåndet.

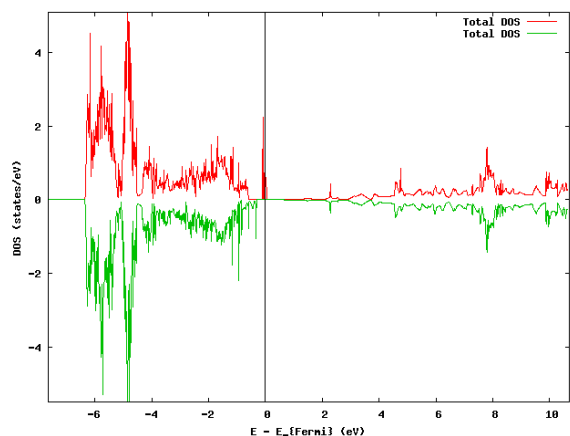
Figur 29 og Figur 30 viser tilstandstettheter av $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{36}$ med hhv Cu^{2+} og Cu^+ . Cu^{2+} er den mest stabile konfigurasjonen og gir opphav til et halvtomt defektnivå ca 0.1 eV over valensbåndet. Dette gir en svak p-doping i materialet.



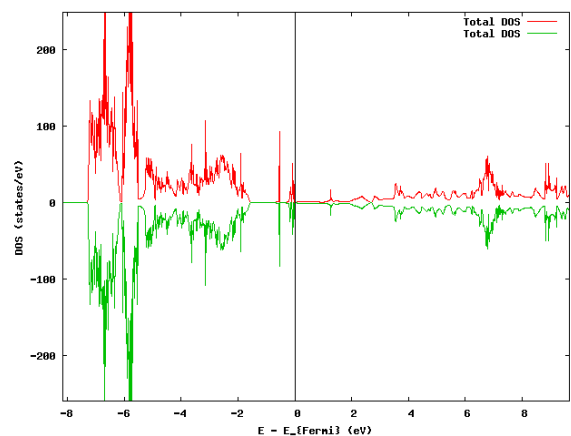
Figur 27: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{AgO}_{36}$ med $\text{Ag}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



Figur 28: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{AgO}_{36}$ med $\text{Ag}_{\text{Zn}}^{\text{I}}$. Ferminivå ved $E=0$.



Figur 29: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{36}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



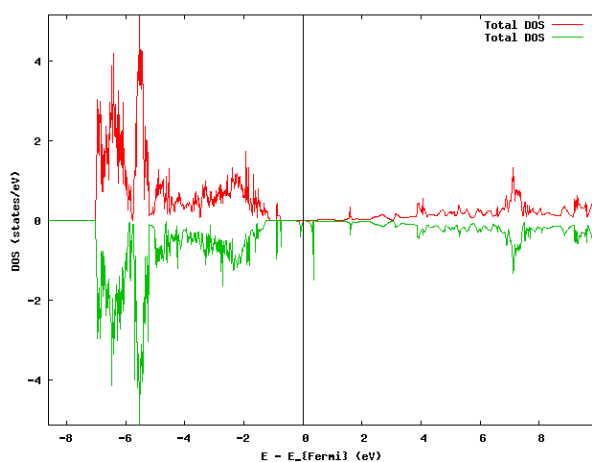
Figur 30: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{36}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\text{I}}$. Ferminivå ved $E=0$.

6.4.2 Svakt n-dopet

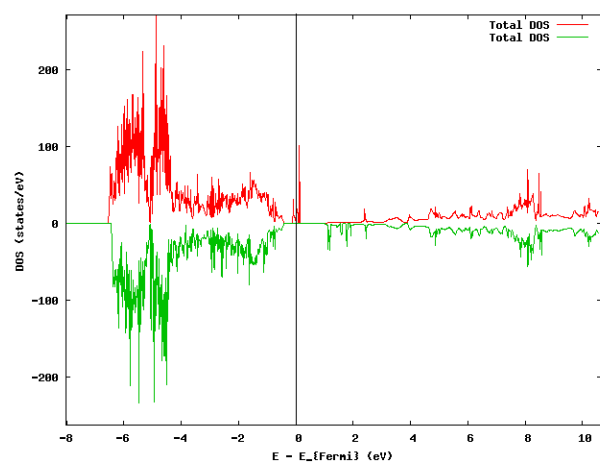
De mest stabile strukturene viser tilstandstettheter som her betegnes som svak n-doping. Ferminivået har flyttet seg oppover mot båndgapet, men ligger fortsatt i båndgapet med mulighet til å eksitere elektroner opp i ledningsbåndet. Som regel er grunnen til ferminivåforskyvningen induserte defekttilstander i båndgapet som er delvis fylt. Dette gjelder systemer med substituert divalent Fe, Co, Ni og Pd, samt trivalent Fe, monovalent Pd og tetravalent Mn, Tc og Ru.

Det er de divalente substitusjonene som er mest stabile (jf. Figur 21). De har en relativ energi til ZnO mellom 0 eV (Co) og 1.7 eV (Pd). Trivalent Fe er mer stabilt enn divalent Fe, mens alle tetravalente substitusjoner her har relativ energi til ZnO på over 2 eV (jf. Figur 22). Det antas at alle stabiliteter forholder seg relativt til oksid da oksygen alltid vil være til stede.

Eksempler på tilstandstettheter for systemer med svak n-doping er divalent Ni og tetravalent Mn, som vises hhv i Figur 31 og Figur 32. Ser at begge figurene har en økning av tilstander nederst i ledningsbåndet relativt til rent ZnO, noe som er gunstig med tanke på forbedring av de termoelektriske egenskapene.



Figur 31: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{NiO}_{36}$ med $\text{Ni}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



Figur 32: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MnO}_{36}$ med $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\text{IV}}$. Ferminivå ved $E=0$.

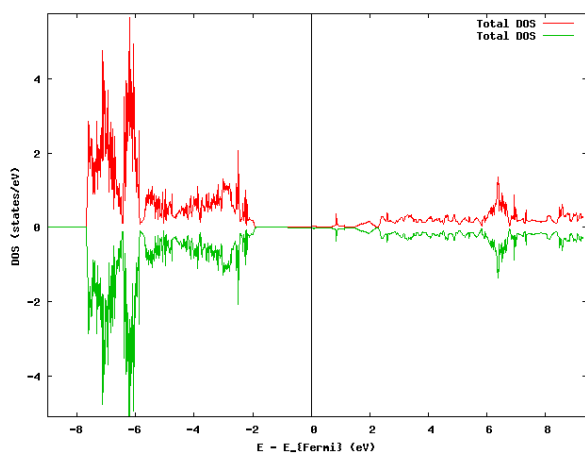
6.4.3 Sterkt n-dopet/Metallisk leder

Systemer som inneholder divalente substituenten der valensen er meget ugunstig, viser en sterk n-doping med ferminivået inne i ledningsbåndet. På grunn av at det ikke blir dannet noen defekttilstander i båndgapet, flytter ferminivået seg langt opp i ledningsbåndet og skaper det som betraktes som en metallisk leder. Dette gjelder de mest ustabile strukturene som divalent Sc, Ti, V, Y og Zr, hvis stabilitet er mellom 2.0 eV og 4.2 eV relativt til rent ZnO. Tilstandstettheten til divalent substitusjon av Sc er vist i Figur 33 som eksempel.

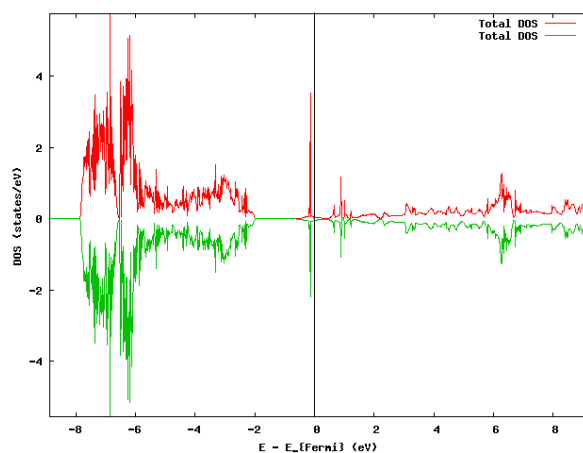
Det at ferminivået flytter seg opp i ledningsbåndet gjelder også divalent Mo, Ru, Tc, Fe, Mn, Cr, Rh og Nb, samt trivalent Cr og monovalent Rh. Disse genererer defektnivå i båndgapet, men fyller alle tilstander og vil derfor oppføre seg som en metallisk leder med ferminivå

mellom 0.5 og 2.0 eV inn i ledningsbåndet. Det presiseres at disse også er meget ustabile; fra 1.6 eV for $\text{Zn}_{35}\text{NbO}_{36}$ til over 5 eV for $\text{Zn}_{35}\text{TcO}_{36}$ for hhv divalent Nb og divalent Tc relativt til ZnO (jf. Figur 21). Tilstandstettheten til divalent substitusjon av Tc og Nb samt monovalent substitusjon av Rh er vist i Figur 34 - Figur 36 som eksempler.

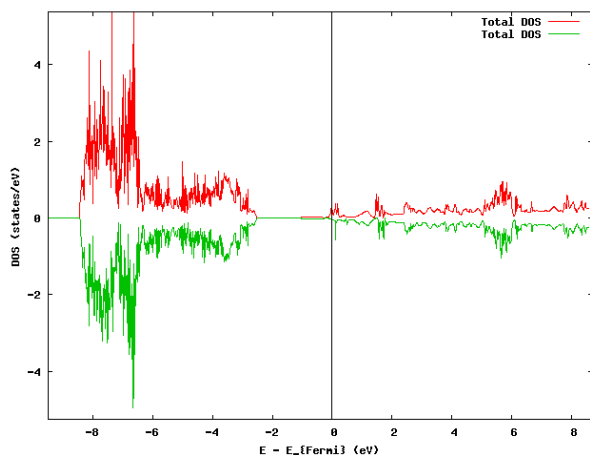
På grunn av underestimering av båndgapet, er det ikke så godt å si hva som ville vært tilfelle ved eksperimentell utforskning av systemene. Også høy substituentkonsentrasjon har mye å si her. Ved en realistisk lav dopingkonsentrasjon av defekter, samt realistisk båndgap, ville sannsynligvis resultatene vist mer n-doping enn metallisk ledende.



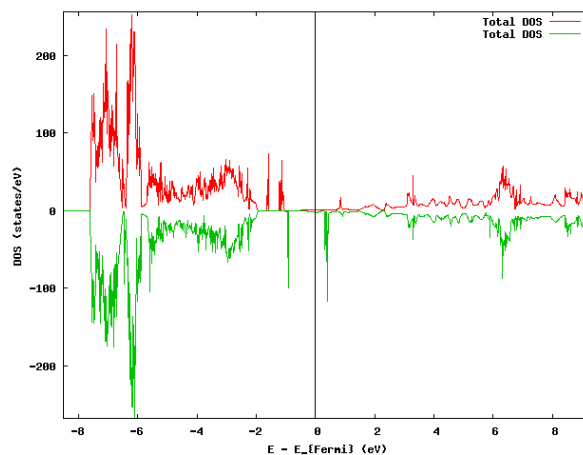
Figur 33: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{ScO}_{36}$ med $\text{Sc}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



Figur 34: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{TcO}_{36}$ med $\text{Tc}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



Figur 35: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{NbO}_{36}$ med $\text{Nb}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.



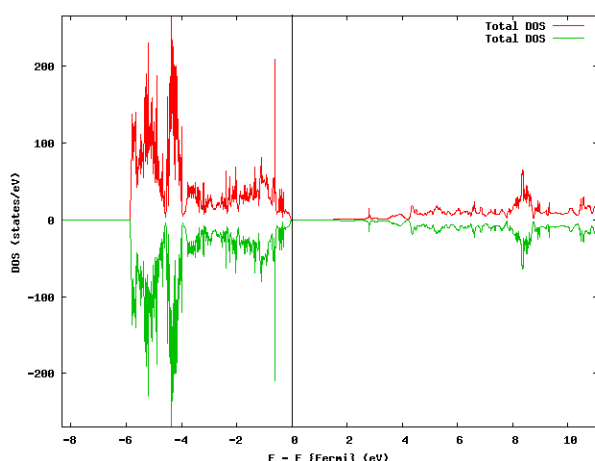
Figur 36: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{RhO}_{36}$ med $\text{Rh}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.

6.4.4 Ingen markant doping

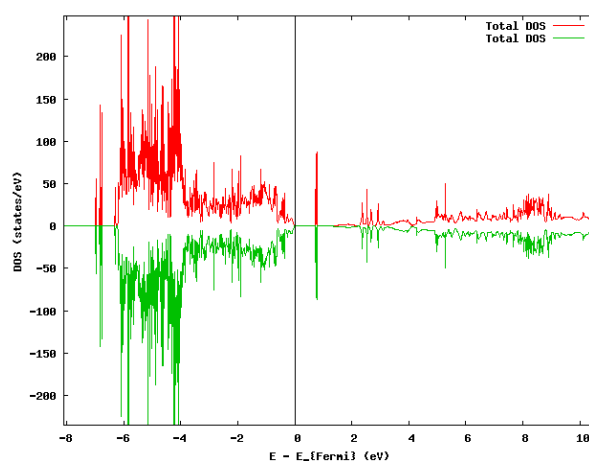
Alle systemer med 638 valenselektroner viser lite tegn til doping. Dette gjelder Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Y^{3+} , Zr^{4+} og Mo^{6+} . Båndgapet til de fleste systemene er noe høyere enn for rent sinkoksid. Det eneste systemet med lavere båndgap enn rent ZnO, er systemet med substituert Mo. Kalkulert båndgap varierer mellom 0.821 eV for Sc^{3+} vist i Figur 37, til 0.724 eV for Mo^{6+} vist i Figur 38. Alle de seks systemene er mer stabile enn sitt respektive divalente ion (fra kapittel 6.2.2 og 6.2.3), som viser kraftig n-doping (eksempelvis Sc: Figur 33).

Systemet med Cd^{2+} viser heller ikke tegn til doping, noe som sannsynligvis kommer av at det ligger rett under Zn i periodesystemet, og har samme valenselektronkonfigurasjon med 648 elektroner. Det respektive båndgapet til $\text{Zn}_{35}\text{CdO}_{36}$ er 0.760 eV som er litt høyere enn for rent sinkoksid.

Doping med disse syv metallsubstituentene bidrar til en endring i båndgap, som kan brukes til applikasjoner som krever *band-gap engineering* [77]. Det blir dannet defektnivå nederst i ledningsbåndet for noen av strukturene (eksempelvis Mo; Figur 38). Defekttilstandene skaper en høyere topp med smalere vidde, og det antas at de termoelektriske egenskapene bedres som følge av dette.



Figur 37: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{ScO}_{36}$ med Sc_{Zn} . Ferminivå ved $E=0$.



Figur 38: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MoO}_{36}$ med Mo_{Zn} . Ferminivå ved $E=0$.

6.5 Modellering av metallsubstituert ZnO med oksygenvakans

For å variere oksygeninnholdet i systemet, antas det tilstrekkelig å lage en oksygenvakans. Dette minker oksygeninnholdet med $\sim 3\%$. Målet med dette er å kunne påvise en substitusjonstabilisering ved dannelse av $M_{Zn}^q-v_O^q$ komplekser, hvor M er metallsubstituent. Det er valgt ut noen få systemer med forskjellige egenskaper til dette formålet. Disse er Cu (p-type/asymmetrisk DOS), Y (n-type/symmetrisk DOS), Mn (svak n-type/asymmetrisk DOS) og Cd (ingen markant endring/symmetrisk DOS). Cr (n-type/asymmetrisk DOS) og V (n-type/symmetrisk) er også til dels behandlet. Til å begynne med vil mest gunstige posisjon av vakans bestemmes mht metallsubstituent. Deretter vil elektroniske egenskaper og tilstandstettheter vurderes.

6.5.1 Bestemmelse av vakansposisjon

I en ZnO supercelle kan oksygenvakansen ha forskjellige posisjoner relativt til det substituerte metallet. Det er valgt ut tre forskjellige posisjoner for å se hvilken som er mest gunstig med tanke på totalenergi. Posisjonene er nærmeste nabo til urenheten, lengste avstand til urenheten og en avstand mellom disse to. Avstanden fra M_{Zn}^x til v_O^x er 2.0 Å, 6.8 Å og 3.9 Å, og disse betegnes hhv nn, fn og mn. Tabell 6 viser resultat av beregninger for fem av de utvalgte metallsubstituentene, med tilhørende plot i Figur 39. Ut i fra tabellen kan en se at energiforskjellen mellom 3.9 Å og 6.8 Å er liten, mens energiforskjellen mellom 2.0 Å og de to andre avstandene er relativt stor.

For de fem utvalgte strukturene viser resultater for Mn, Cu og Cd at det er energetisk gunstig å ha oksygenvakansen som nærmeste nabo til metallsubstituenten. For Y og V er det energetisk gunstig å sette vakansen lengre unna. Evaluering av posisjon for v_O krever diskusjon rundt alle fem substituentene med tanke på kjemiske egenskaper og relative avstander innad i strukturen. Tabulerte verdier av ionisk radius og elektronegativitet, samt kalkulerte relative avstander, er listet i Tabell 7.

For mangan er det meget gunstig å ha oksygenvakansen som nærmeste nabo. Den ioniske radien til Mn^{2+} er noe større enn den ioniske radien til Zn^{2+} , med noe lavere elektronegativitet. Det er da grunn til å tro at M-O bindingen vil være mer ionisk for Mn enn for Zn. Ved å ta bort et oksygen som nærmeste nabo til mangan, skaper det attraktive krefter mellom Mn-ionet

og de tre Zn-ionene som befant seg rundt det vakante oksygenet. Dette fører til en semi-sekskoordinering av Mn som virker mer gunstig enn firekoordinering.

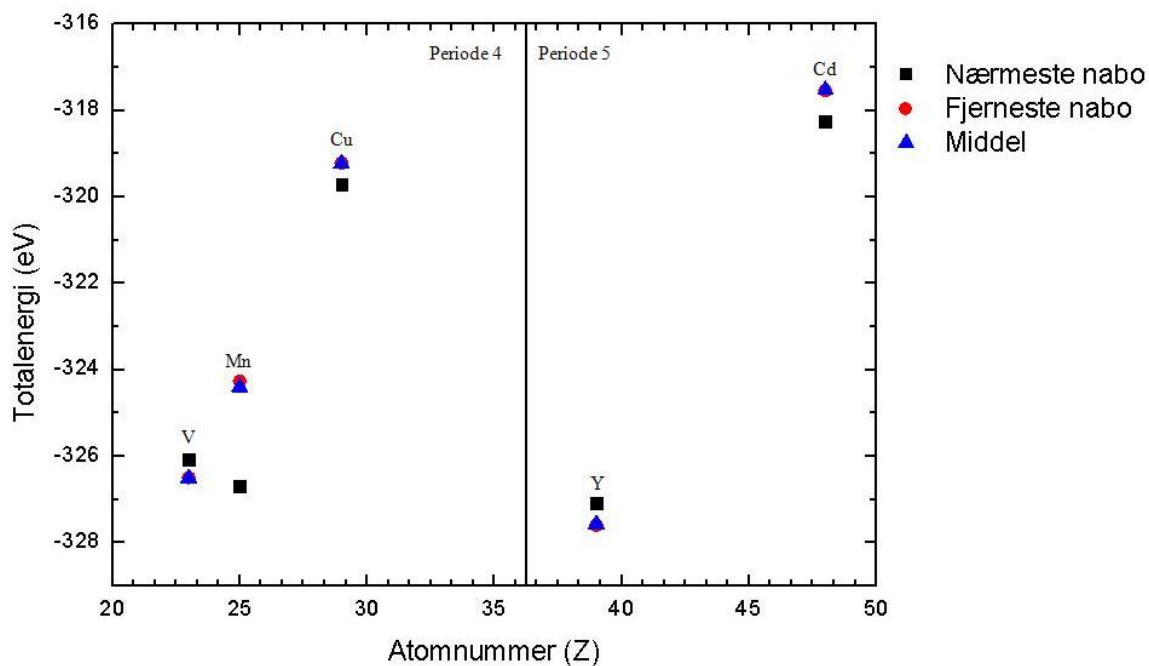
Figur 40 viser et geometrisk polyeder rundt Mn med O og Zn som ligander. Avstand Mn-O er 2.03 Å og Mn-Zn er 2.98 Å. For Cu og Cd skjer det samme som for Mn. For Cd er resultatet konsistent med en studie gjort av Tang *et al* [78].

For Y er det annerledes, da det heller trekker til seg nest nærmeste oksygen fremfor nærmeste sink, som vist i Figur 41.

Konklusjon av posisjonsbestemmelse av oksygenvakans er at store substituentter med lav elektronegativitet (her Y) vil heller gi fra seg elektroner til oksygen i form av ionisk binding og derfor beholde alle oksygener i nærheten, mens elementer med omtrent lik størrelse (og større) samt sammenlignbar elektronegativitet med Zn vil foretrekke at nærmeste oksygen forsvinner.

Tabell 6: Beregning av mest gunstig avstand, med hensyn på totalenergi, mellom oksygenvakans og metallsubstituent i 3×3×2 supercelle av wurtzitt ZnO. Fet skrift betegner den mest stabile konfigurasjonen.

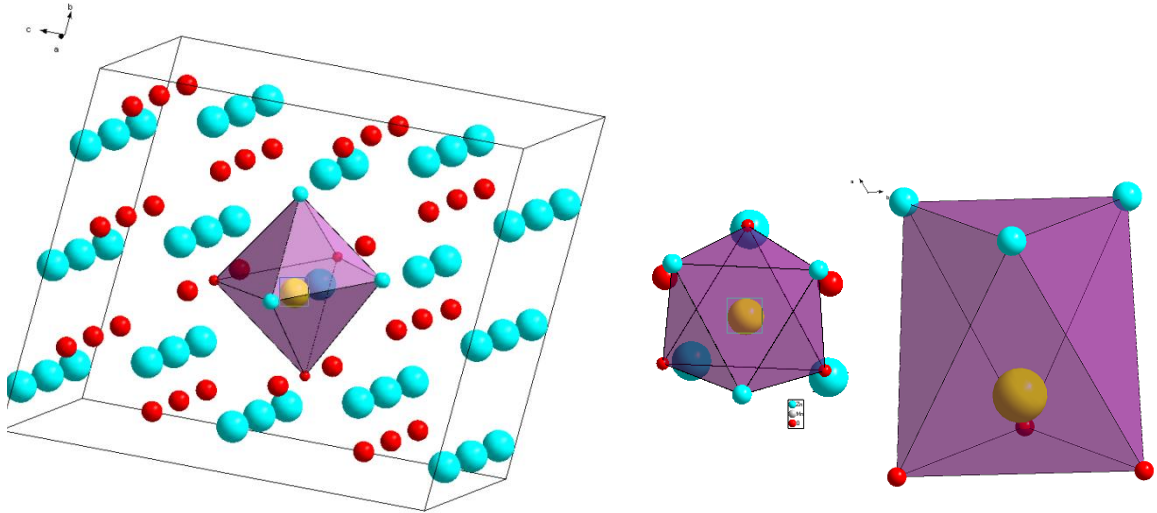
Støkiometri	Posisjon $v_O^x - M_{Zn}^x$	Totalenergi (eV)	Relativ energidifferanse fra optimal posisjon (eV)
Zn ₃₅ VO ₃₅	Nærmeste nabo	-326.068	0.442
	Lengste avstand	-326.496	0.013
	Mellom	-326.509	0.000
Zn ₃₅ MnO ₃₅	Nærmeste nabo	-326.690	0.000
	Lengste avstand	-324.267	2.423
	Mellom	-324.400	2.290
Zn ₃₅ CuO ₃₅	Nærmeste nabo	-319.719	0.000
	Lengste avstand	-319.222	0.497
	Mellom	-319.227	0.492
Zn ₃₅ YO ₃₅	Nærmeste nabo	-327.081	0.520
	Lengste avstand	-327.601	0.000
	Mellom	-327.568	0.033
Zn ₃₅ CdO ₃₅	Nærmeste nabo	-318.260	0.000
	Lengste avstand	-317.543	0.718
	Mellom	-317.528	0.733



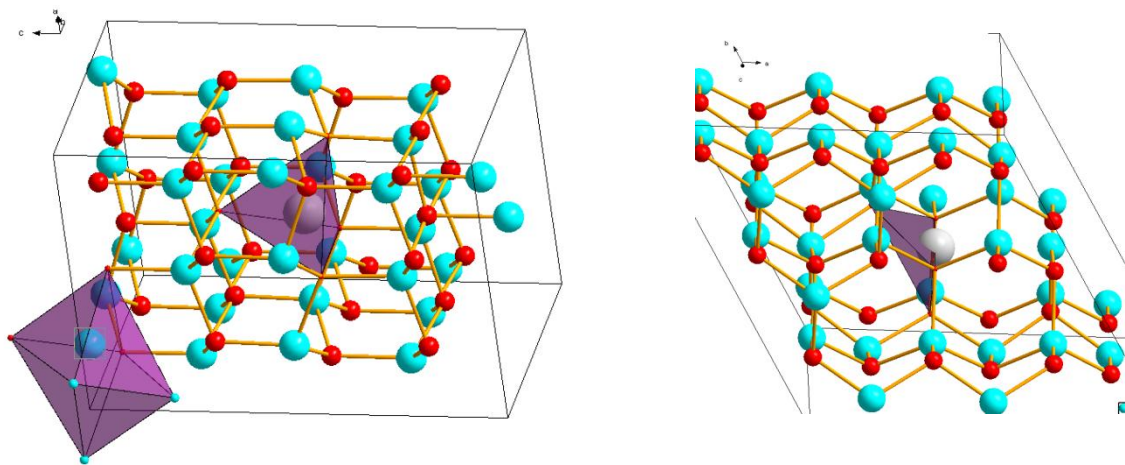
Figur 39: Plot av totalenergi mot atomnummer for oksygenvakansposisjon relativt til metallsubstituentposisjon i ZnO. Systemet med lavest totalenergi antas å være mest stabil.

Tabell 7: Ionisk radius, elektronegativitet og kalkuleerte avstander mellom *M*-O og *M*-Zn for *M*=Zn, Mn, Cu, Y og Cd. nn, mn og fn står for hhv nærmeste nabo, mellom og lengste avstand.

Atom <i>M</i>	Ionisk radius [79] (Å)	Elektronegativitet Pauling [80]	M-O avstand til nærmeste O (Å)	M-O avstand til nest nærmeste O (Å)	M-Zn avstand til nærmeste Zn (Å)
Zn	0.60	1.65	2.008	3.276	3.259
Mn	0.66	1.55	nn – 2.034 mn – 1.883 fn – 1.929	3.177 3.235 3.249	2.928 3.208 3.250
Cu	0.57	1.9	nn – 2.081 mn – 2.006 fn – 2.015	3.207 3.297 3.290	2.880 3.205 3.243
Y	0.90	1.22	nn – 2.133 mn – 2.155 fn – 2.157	2.951 3.110 3.110	3.128 3.300 3.325
Cd	0.78	1.69	nn – 2.270 mn – 2.194 fn – 2.196	3.155 3.282 3.272	2.834 3.292 3.310



Figur 40: Polyeder rundt Mn i ZnO med O og Zn som ligander. Kan være grunn til drastisk minking i totalenergi fra lengste avstand til nærmeste nabo. Alle tre bildene viser det samme polyederet rundt samme atom med samme ligander.



Figur 41: Til venstre: polyeder rundt yttrium med oksygen som ligand og polyeder rundt Zn, som er nærmeste nabo til oksygenvakansen, med O og Zn som ligander. Til høyre: polyeder rundt yttrium, med oksygen som ligand, ved oksygenvakans som nærmeste nabo. Figuren til venstre er mest stabil.

6.5.2 Dannelsesenergi for metallsubstituert ZnO med oksygenvakans

For å bestemme stabiliteten til metallsubstituert ZnO med oksygenvakans, benyttes totalenergien til den allerede metallsubstituerte strukturen som referansepunkt. Det spekuleres dermed i hva det koster å fjerne oksygen gitt at det har skjedd en metall doping av ZnO. Om dannelsesenergien i systemet er negativ, kan det være relevant å benytte rent ZnO som referansepunkt. Dette kan gjøres med tanke på vakansstabilisering av substituent ved defektparet $M_{Zn}^q - v_O^q$.

Defektlikningen for oksygenvakans er gitt ved

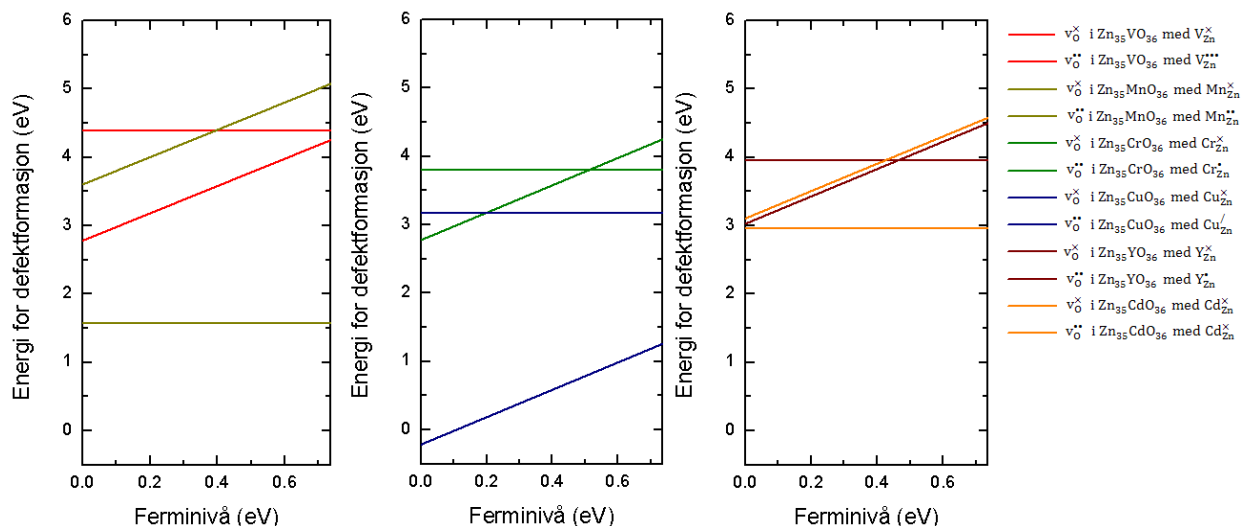


Den totale defektdannelseslikningen for oksygenvakans i metallsubstituert ZnO blir

$$E_{v_O^q}^f(q) = E^{tot}[Zn_{35}MO_{35}] - E^{tot}[Zn_{35}MO_{36}] + \mu_O + q\mu_e \quad \text{Likn. 6.25}$$

hvor kjemisk potensial til oksygen, μ_O , er totalenergien beskrevet ved likn. 6.17. Totalenergien til defektstrukturen er den mest stabile konfigurasjonen markert med fet skrift i Tabell 6. Det er beregnet dannelsesenergier for nøytral oksygenvakans mot nøytral metallsubstituent og divalent oksygenvakans mot aliovalent metallsubstituent. Resultat av dette vises i Figur 42. Ut i fra figuren kan en se at for V og Cu er det energetisk gunstig med ladet metallsubstituent og ladet oksygenvakans i hele båndgapet. For Cd og Mn er det energetisk gunstig med nøytral metallsubstituent og nøytral oksygenvakans i hele båndgapet. For Cr og Y er det energetisk gunstig med ladede defekter opp til $\mu_e \sim 0.5$ eV. Over denne verdien er nøytrale defekter å foretrekke.

Alle dannelsesenergier i Figur 42 er meget høye, bortsett fra ladede defekter i struktur med substituert Cu og nøytrale defekter i struktur med substituert Mn. Dette blir de to mest relevante strukturene å studere videre.

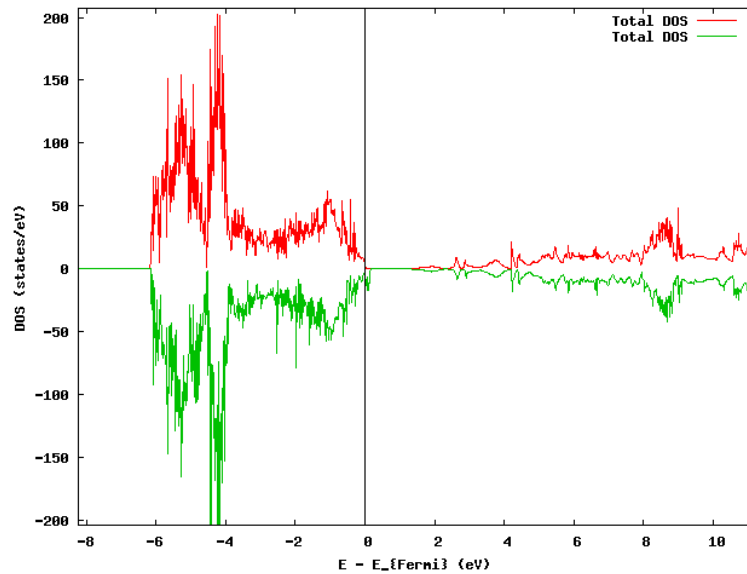


Figur 42: Dannelsesenergier for oksygenvakans mot ferminivå. Nøytrale oksygenvakanser er beregnet mot isovalent metallsubstitusjon, mens divalente oksygenvakanser er beregnet mot aliovalent metallsubstitusjon. Streken av samme farge som ligger lavest i energi er den mest stabile konfigurasjonen.

6.5.3 Tilstandstettheter av relevante defekter i sinkoksid basert på stabilitet: $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\times}$ og $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$

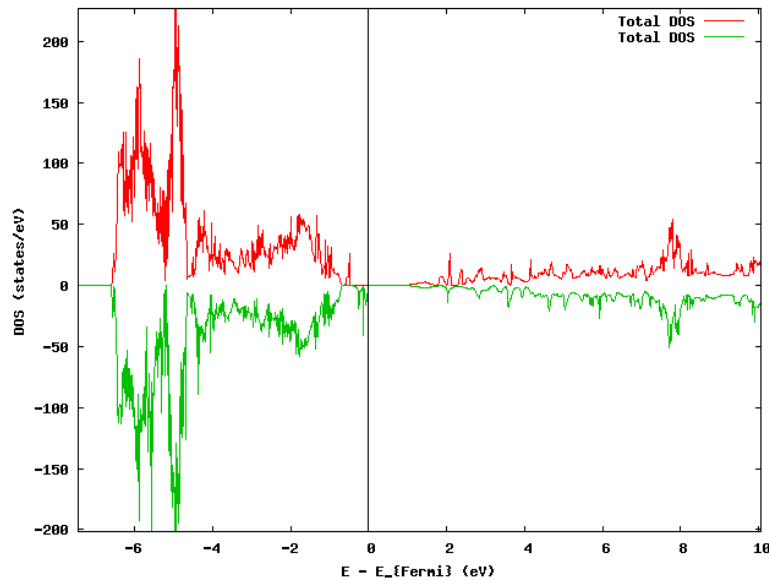
De mest interessante systemene av metallsubstituert sinkoksid med oksygenvakans er, ut i fra beregninger gjort i denne oppgaven, de to systemene nevnt i overskriften på dette kapittelet. De har dannelsesenergier på hhv 1.5 og -0.2 eV for $\mu_e = \epsilon_{\text{VBM}}$ (Figur 42). Dette betyr at det er relativt store konsentrasjoner av defekter i disse systemene.

For systemet med kobbersubstituent viser Figur 43 tilstandstettheten. Resultatet tilsier p-type doping selv med innføring av en ladet oksygenvakans. Det totale antall valenselektroner i beregningen er 646, hvor 350 stammer fra Zn 3d, 280 stammer fra O 2s og 2p. De resterende 16 elektronene stammer fra Cu 3d og 2p. Det er benyttet et *hard-shell* potensial på Cu, derfor de seks p-elektronene. Ved sammenligning av system med oksygenvakans (Figur 43) og system uten oksygenvakans (Figur 30), ser en at flere av defekttilstandene i båndgapet forsvinner. Dette gjør igjen at energien faller og tyder på at vakansen stabiliserer substituenten.



Figur 43: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{35}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{V}_\text{O}$. Plottet viser helt klart p-doping med en tom defekttilstand rett over ferminivå, ved $E=0$.

Figur 44 viser tilstandstettheten for systemet med divalent mangansubstituent og nøytral oksygenvakans. Totalt antall valenselektroner i dette systemet er 643, hvor 350 stammer fra Zn 3d, 280 fra O 2p og 2s, og de resterende 13 fra Mn 3d, 4s og 3p. Det er også her benyttet et *hard-shell* potensial på Mn med 3p- og 3s- elektroner i valensen. Ved sammenlikning av tilstandstetthet med oksygenvakans (Figur 44) og uten oksygenvakans (Figur 32), ser en at sistnevnte har et smalere bånd nederst i ledningsbåndet. Det antas derfor at system med Mn-substitusjon får et mindre elektronisk bidrag til de termoelektriske egenskapene ved dannelsen av oksygenvakans.

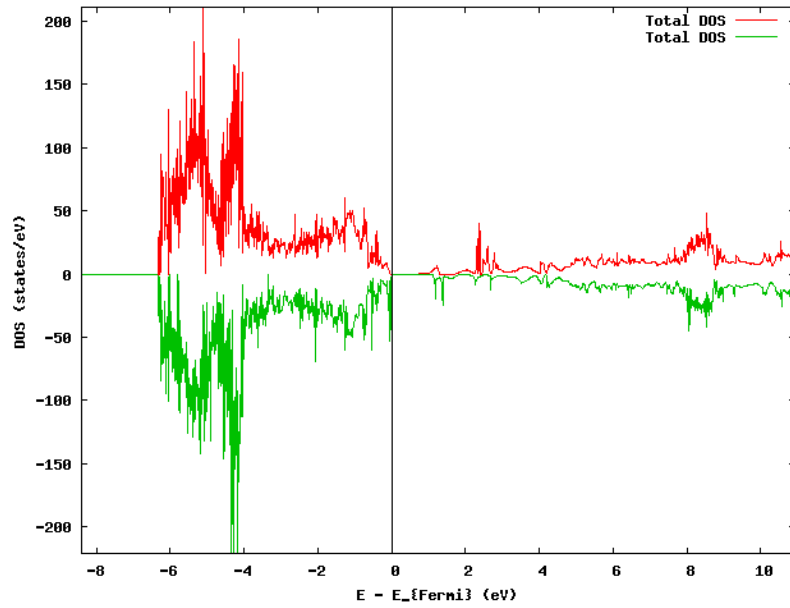


Figur 44: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MnO}_{35}$ med $\text{Mn}_{\text{Zn}}^x + v_{\text{O}}^x$. Plottet n-doping med fylt defektilstand rett under ferminivå, ved $E=0$. Ferminivået befinner seg 0.7 eV under ledningsbåndet.

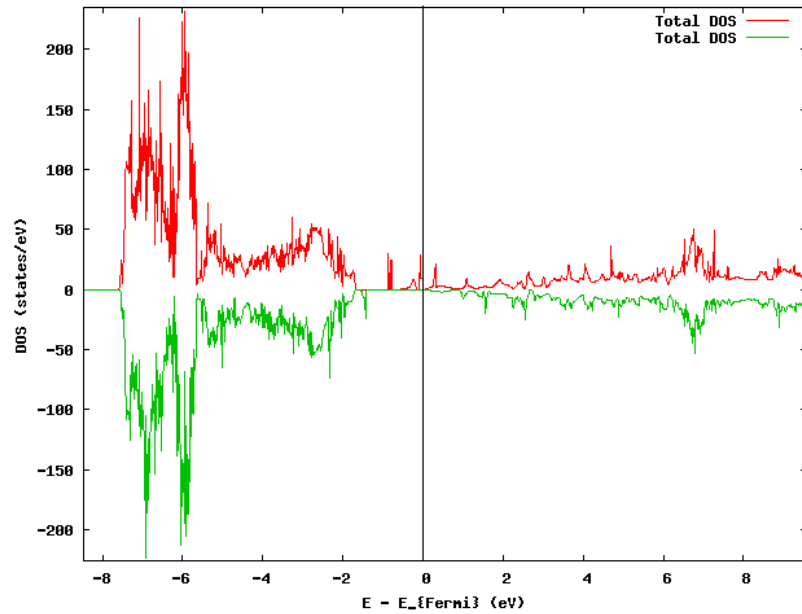
6.5.4 Tilstandstettheter for mindre stabile systemer

Det er også andre, mindre stabile systemer som viser interessante egenskaper. Ladningskompensert system med kromsubstituent og oksygenvakans er en av disse. Dannelsesenergien for $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ er rett over 0 eV for $\mu_e = \varepsilon_{\text{VBM}}$. Selv om dannelsesenergien for oksygenvakans i systemet er høy, vil det fortsatt være en liten konsentrasjon $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Tilstandstettheten til systemet, som er vist i Figur 45, viser en smalere topp nederst i ledningsbåndet enn rent ZnO. Det antas at dette er et bedre termoelektrisk materiale. Tilstandstettheten viser at systemet er n-dopet, med elektroner i valensbåndet som kan eksiteres opp i ledningsbåndet.

Ved $\mu_e \sim 0.5$ eV vil $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ gå over til v_{O}^x . Tilstandstettheten til systemet uten ladningskompensering er vist i Figur 46. Det er her stor asymmetri i båndgapet, men fylte defektilstander gjør det til et kraftig n-dopet materiale. Det antas også at materialet er magnetisk. Siden bunnen av ledningsbåndet har stor utbredning, er det grunn til å tro at de termoelektriske egenskapene ikke forbedres noe særlig.



Figur 45: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CrO}_{35}$ med $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\bullet} + \text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Fermi nivå ved $E=0$.



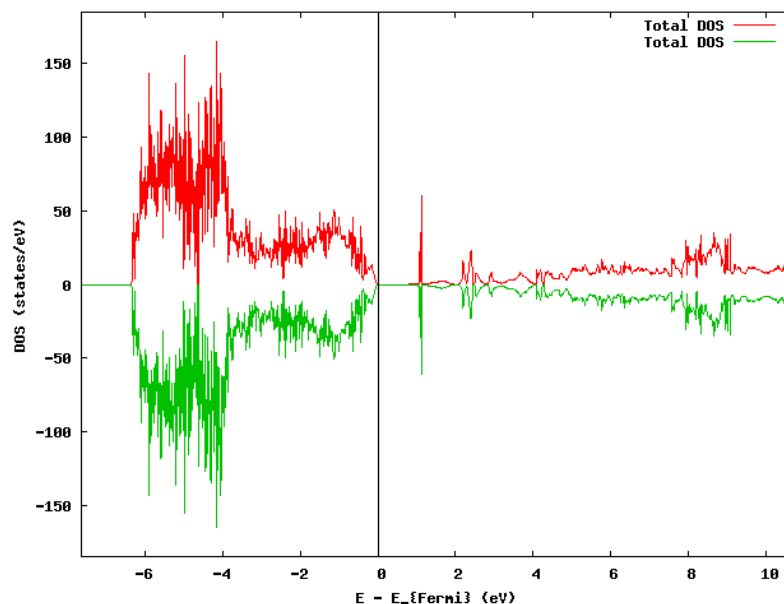
Figur 46: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CrO}_{35}$ med $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{v}_{\text{O}}^{\times}$. Fylte defektilstander oppstår i båndgapet, og fermi nivået blir dyttet opp i båndgapet. Materialet er derfor kraftig n-dopet/metallisk ledende. Fermi nivå ved $E=0$.

Aliovalent substitusjon av vanadium og yttrium i ZnO med divalent oksygenvakans kan også være av interesse på grunn av den lave formasjonsenergien for metallsubstituent (Figur 23). Tilstandstetthetene til $V_{Zn}^{'''} + v_O^{''}$ og $Y_{Zn}^{\cdot} + v_O^{''}$ er vist i hhv Figur 47 og Figur 48. For vanadium oppstår det defekttilstander nederst i ledningsbåndet, som fører til et mindre båndgap.

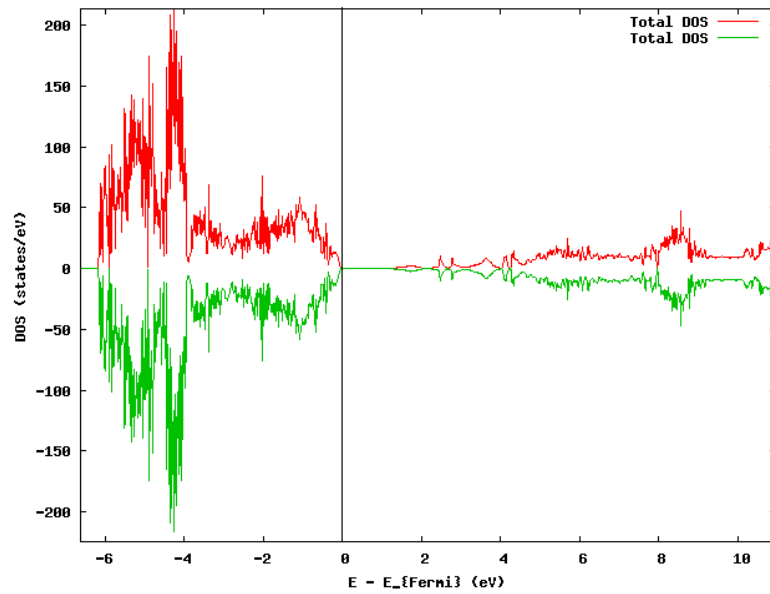
For pentavalent V i ZnO er båndgapet kalkulert til 0.769 eV, mens i samme system med oksygenvakans er båndgapet 0.655 eV. En kan se ut fra tilstandstettheten at det er høy symmetri, med et antall valenselektroner på 630 i beregningen.

For trivalent Y i ZnO er båndgapet kalkulert til 0.799 eV og for systemet med oksygenvakans kalkulert til 0.671 eV. Det er også her høy symmetri i tilstandstettheten, med et antall valenselektroner på 638. Det er benyttet et *hard-shell* potensial på yttrium, slik at Y 3p- og 3s-elektroner er med i beregningen.

For vanadium vil det bli dannet defekttilstander nederst i ledningsbåndet, som er ønskelig med tanke på forbedring av de termoelektriske egenskapene. For yttrium viser tilstandstettheten et slakt ledningsbånd, som trolig ikke gir noe ekstra bidrag til de termoelektriske egenskapene.



Figur 47: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $Zn_{35}VO_{35}$ med $V_{Zn}^{'''} + v_O^{''}$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Fermivå ved $E=0$.



Figur 48: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{YO}_{35}$ med $\text{Y}_{\text{Zn}}' + \text{v}_{\text{O}}''$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Ferminivå ved $E=0$.

7 Konklusjoner og fremtidig arbeid

7.1 Konklusjoner

I denne oppgaven er det gjort kvantemekaniske modelleringer med DFT implementert i programpakken VASP på wurtzitt ZnO. Det er benyttet en GGA funksjonal med potensialer av typen PAW-PBE. I første del av oppgaven er det gjort beregninger på wurtzitt ZnO med metalldefekter. Metalldefektene som er blitt vurdert som dopanter, er innskuddsmetallene fra periode 4 og periode 5. I andre del av oppgaven er det gjort modelleringer på oksygenvakanser i noen systemer med metallsubstituent.

7.1.1 Konvergens

De aller første beregningene ble gjort på rent ZnO for konvergens av systemet. Dette ble gjort for bestemmelse av parametere som *cut-off* energi og antall **k**-punkter. Konvergens ble vurdert med hensyn til totalenergi samt trykk, maksimal kraft og båndgap. En *cut-off* energi på 550 eV og **k**-punktstetthet på $9 \times 9 \times 7$ oppfylte de bestemte konvergenskriteriene til enhetscellen av wurtzitt ZnO (Figur 15 - Figur 17).

Dernest ble supercellemetoden benyttet for dannelsen av system med metalldefekt (kapittel 5.3.3). Konvergens av supercellen var nødvendig for bestemmelse av størrelse. En supercelle på $3 \times 3 \times 2$ enhetsceller av metallsubstituert ZnO ble valgt som det beste alternativet mht defektinteraksjoner og CPU-tid (kapittel 6.2.1). 27 **k**-punkter, fordelt $3 \times 3 \times 3$, ble benyttet for alle etterfølgende beregninger i oppgaven.

7.1.2 Metallsubstituert ZnO

Det ble laget 19 superceller med alle innskuddsmetallene fra periode 4 og 5 med supercellemetoden. Alle ble behandlet som isovalent substitusjon, mens 15 ble og behandlet som aliovalent substitusjon hvor substituentens oksidasjonstrinn ble bestemt ut fra sitt respektive (stabile) oksid. Elektroniske energier og tilstandstettheter ble vurdert.

Stabilitet av systemene ble bestemt ut fra relative totalenergibetraktninger. Det ble tatt hensyn til både metall og metalloksid i betraktningen. På grunn av oksygens tilstedeværelse i alle systemer, antas det at totalenergiforskjellen med hensyn til oksid definerer stabiliteten. De

fleste systemer med isovalent substitusjon viste positiv totalenergiforskjell (Figur 21), bortsett fra systemer substituert med Co og Cu. For systemene med aliovalent substitusjon viste de relative totalenergiene fortsatt noe positive verdier, men for de fleste substitusjoner noe lavere enn for isovalent substitusjon (Figur 22). Systemer tidlig i periodesystemet, eksempelvis Sc og Mo, viste en markant minking i relativ energi ved aliovalent substitusjon.

Det neste steget var å se på dannelsesenergien til metallsubstituentene løst i wurtzitt ZnO. Dannelsesenergiene ble vurdert i grunntilstanden for alle verdier av ferminivå (Likn. 6.21), i metallrik og oksygenrik atmosfære (Likn. 6.13-6.14). Det ble benyttet et korreksjonsledd for det homogene potensialet som oppstår ved ladet defekt i supercellen (Likn. 6.23). Båndgapet ble beregnet til 0.736 eV, noe som er en kraftig underestimert verdi fra den eksperimentelle verdien (~3.3 eV). Båndgapet ble ikke ekstrapolert til den eksperimentelle verdien.

For alle systemer, bortsett fra Cu og Ag, lå de aliovalente energiene under de isovalente. Ved betraktning av tilstandstettheter er det mulig å se at isovalent Cu og Ag er p-dopet (Figur 27 og Figur 29), mens de resterende systemer er n-dopet (Figur 31-Figur 38). Det konkluderes med at alle substituenten som skaper n-doping i ZnO befinner seg i sin aliovalente form (for alle verdier av ferminivå), mens alle som skaper p-doping befinner seg i sin isovalente form (for alle verdier av ferminivå).

Tilstandstettheten av en gitt struktur må vise en topp nederst i ledningsbåndet (n-type halvleder) eller en topp øverst i valensbåndet (p-type halvleder) for å være potensielt bra termoelektrisk materiale (kapittel 4.2). Tilstandstettheter hvor dette er tilfelle, er;

fra periode 4:

- Isovalent substitusjon av V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni og Cu
- Aliovalent substitusjon av Ti, V, Cr, Mn og Fe.

fra periode 5:

- Isovalent substitusjon av Mo, Tc, Ru, Rh og Pd
- Aliovalent substitusjon av Mo, Tc, Ru og Rh

Det antas at disse er lovende til termoelektriske formål. Tabell 8 viser en oppsummering av stabilitet, potensiell økning i termoelektriske egenskaper fra kvalitativ vurdering av tilstandstetthetene samt materialets ledningstype.

Tabell 8: Trendtabell over kalkulte stabiliteter, termoelektrisk forbedring (fra vurdering av tilstandstetthet) og elektriske egenskaper av innskuddsmetall-dopet ZnO fra periode 4 og 5. Isovalent substitusjon er markert × og aliovalent substitusjon med nq hvor q er • for positiv og / for negativ relativt til Zn.

Sc × - c z m • - a z n	Ti × - c z m •• - b y n	V × - c y m ••• - b x n	Cr × - c y m • - b y n	Mn × - c y n •• - b y n	Fe × - b y n • - a x n	Co × - a y m	Ni × - a x n	Cu × - a x p /- a z n	
Y × - c z m • - a z n	Zr × - c z m •• - a z n	Nb × - b z m	Mo × - b y m ••• - a x n	Tc × - c y m •• - c y n	Ru × - c y n •• - c y n	Rh × - c y n /- c y m	Pd × - b y n /- c z n	Ag × - a z p /- a z n	Cd × - a z n

a, b, c henviser til systemets stabilitet – a er energier under 1 eV, b er energier mellom 1 og 2 eV og c er energier over 2 eV

x, y, z henviser til systemets potensielle termoelektriske egenskaper – x er høy forbedring, y er litt forbedring og z er ingen forbedring

n, p, m henviser til systemets elektroniske egenskaper – n er n-type halvleder, p er p-type halvleder og m er metallisk

Farge henviser til systemets interesse – **grønn** er liten interesse, **grå** er noe interessant og **gult** er veldig interessant.

Kravet for gult er at systemet enten er stabilt (a) med litt (y) eller høy (x) forbedring av termoelektriske egenskaper, eller litt stabilt (b) med høy (x) forbedring av egenskaper. Systemet må også være halvleder (n eller p)

Kravet for grått er at systemet enten er litt stabilt (b) og litt forbedring av termoelektriske egenskaper (y) og halvleder (n,p) eller at systemet er stabilt (a) med forbedring av termoelektriske egenskaper (x, y) og metallisk ledende (m).

Systemer som ikke oppfyller krav for **gult** eller **grått** er merket **grønt**

7.1.3 Metallsubstituert ZnO med oksygenvakans

Det ble dannet en oksygenvakans i seks superceller med forskjellig metallsubstituent (V, Cr, Mn, Cu, Y, Cd). Den mest gunstige posisjonen til vakansen ble bestemt ved sammenlikning av totalenergi for tre avstander relativt til metallsubstituenten i fire(fem) strukturer (Tabell 6). Resultatet viste for metallsubstituenten med ionisk radius og elektronegativitet relativt lik Zn (og høyere) at oksygenvakansen setter seg som nærmeste nabo til metallsubstituenten. For substituenten med lavere elektronegativitet og større ionisk radius, vil lengst avstand fra metallsubstituenten være favorisert. Det ble vist at dette kommer av en semi-sekskoordinering av substituenten *M*, med O og Zn som ligander, ved nærmeste nabo-betraktningen (Figur 40). For systemer hvor lengste avstand var favorisert vil denne semi-sekskoordineringen skje med sinkatomet nærmest oksygenvakansen (Figur 41; t.v.).

Elektroniske betraktninger av system med oksygenvakans er gjort i form av dannelsesenergi til oksygenvakans relativt til metallsubstituert ZnO. Dannelsesenergien til nøytral oksygenvakans ble vurdert mot totalenergien til isovalent substitusjon av ZnO, mens dannelsesenergien til divalent oksygenvakans ble vurdert mot totalenergien til aliovalent substitusjon av ZnO. Resultatene viste følgende:

- Nøytral oksygenvakans var favorisert for Mn og Cd for alle verdier av ferminivå.

- Divalent oksygenvakans i V og Cu var favorisert for alle verdier av ferminivå.
- Nøytal oksygenvakans i Y og Cr var favorisert for $0 < E_F < 0.5$ eV. Etter $E_F = 0.5$ eV var divalent oksygenvakans favorisert.

Videre viste kun vakanssystemene med isovalent substitusjon av Mn og aliovalent substitusjon av Cu en dannelsesenergi under 2 eV. Ut fra vurdering av tilstandstettheter (Figur 43-Figur 48), antas det at dannelse av defektnivåer samt innskrenking av båndgap er med på å gjøre systemene ustabile. Det konkluderes med at oksygenvakans i system med metalldopet ZnO ikke er favorisert, og det heller ikke gir en markant potensiell økning i termoelektriske egenskaper ved kvalitativ vurdering av tilstandstettheter.

For wurtzitt ZnO dopet med $\text{Cu}_{\text{Zn}}' + \text{V}_{\text{O}}''$ ble defektdannelsesenergien av oksygenvakans beregnet til under 0 eV, og vurdering av tilstandstettheten tilsa markant p-type ledning i materialet. Dette er positivt med tanke på fremtidig arbeid på p-type ZnO.

7.2 Fremtidig arbeid

I denne oppgaven er bulkstruktur av innskuddsmetalldopet wurtzitt ZnO med og uten oksygenvakans analysert mht elektronisk bidrag i *the Figure of Merit* samt defektstabilitet i grunntilstanden. Det oppfordres til å behandle de mest interessante systemene nøyere, da både med tanke på flere defektladningstilstander og temperaturavhengighet. Dette kan gjøres *ab-initio* med metoden beskrevet i denne oppgaven. Varmeledningsevne samt Seebeck-koeffisient for relevante systemer burde undersøkes for å få et komplett bilde av materialforbedring mht termoelektriske egenskaper.

Videre vil det være interessant å lage nanostrukturer av de mest relevante systemene, og på denne måten modifisere det termiske leddet i *the Figure of Merit*. Bakgrunn for dette er studier som viser til en økning i *the Figure of Merit* for nanostrukturer av ZnO med og uten defekter [81-83].

Appendiks

i) Utledning Transportegenskaper

Likningen for elektrisk strømtetthet er

$$i = \mp \int_0^{\infty} e u f(E) g(E) dE,$$

hvor e er størrelsen på elektrisk ladning. Minus og pluss er for hhv elektroner og hull. Varmeflukstettheten er da

$$j = \int_0^{\infty} u (E - E_F) f(E) g(E) dE,$$

hvor $(E - E_F)$ er energien transportert av hver enkel ladningsbærer. Selv om den øvre grensen for integralene i de to likningene er satt til uendelig, vil det være uviktig da $f(E)$ blir null før E i det hele tatt blir stor.

Ved å benytte disse likningene til å regne ut transportkoeffisientene, kan f byttes ut med $(f - f_0)$, siden det ikke er noen strøm når $f = f_0$. Siden drifhastigheten til ladningsbærerne er en liten del av den totale hastigheten, er det tilstrekkelig å erstatte u med $2E/3m^*$. Dette gjør at vi kan omskrive likningene om til

$$i = \mp \frac{2e}{3m^*} \int_0^{\infty} g(E) \tau_e E \frac{df_0(E)}{dE} \left\{ \frac{dE_F}{dx} + \frac{(E - E_F)}{T} \frac{dT}{dx} \right\} dE,$$
$$j = \pm \frac{E_F}{e} i + \frac{2}{3m^*} \int_0^{\infty} g(E) \tau_e E^2 \frac{df_0(E)}{dE} \left\{ \frac{dE_F}{dx} + \frac{(E - E_F)}{T} \frac{dT}{dx} \right\} dE.$$

For å utlede transportparameterne, må vi sette inn hensiktsmessige grensebetingelser. Dermed er den elektriske ledningsevnen gitt ved raten av i til det elektriske feltet når temperaturgradienten dT/dx er null. Det elektriske bidraget, λ_e , til den termiske ledningsevnen er den samme som raten av j til $-dT/dx$ når den elektriske strømmen er null. I tillegg er

Seebeck-koeffisienten lik raten av det elektriske feltet til temperaturgradienten under de samme betingelsene. Fra dette kan de tre kvanta som inngår i *the Figure of Merit* utledes

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = -\frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty g(E) \tau_e \frac{df_0(E)}{dE} dE,$$

$$\lambda_e = \frac{2}{3m^*T} \left\langle \left[\int_0^\infty g(E) \tau_e E^2 \frac{df_0(E)}{dE} dE \right]^2 / \int_0^\infty g(E) \tau_e \frac{df_0(E)}{dE} dE \right\rangle - \int_0^\infty g(E) \tau_e E^3 \frac{df_0(E)}{dE} dE \rangle,$$

$$\alpha = \pm \frac{1}{eT} \left[E_F - \int_0^\infty g(E) \tau_e E^2 \frac{df_0(E)}{dE} dE / \int_0^\infty g(E) \tau_e \frac{df_0(E)}{dE} dE \right].$$

Det er hensiktsmessig å uttrykke integralene i likningene på en enklere måte, og det er vist at disse kan skrives som integraler av typen [84]

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2} \right)^{3/2} (m^*)^{1/2} T \tau_0 (s + r + \frac{3}{2}) (kT)^{(s+r+3/2)} F_{s+r+1/2},$$

hvor

$$F_n(\xi) = \int_0^\infty \xi^n f_0(\xi) d\xi.$$

Her er ξ den reduserte energien E/kT . Integralene F_n er kjent som fermiintegraler. En kan med dette uttrykke transportparameterne ved K_s

$$\sigma = \frac{e^2}{T} K_1,$$

$$\lambda_e = \frac{1}{T^2} \left(K_2 - \frac{K_1}{K_0} \right),$$

og

$$\alpha = \pm \frac{1}{eT} \left(E_F - \frac{K_1}{K_0} \right).$$

ii) Hohenberg-Kohn teorem: bevis

For å bevise teoremet, benyttes definisjonen av grunntilstanden til et system, det vil si tilstanden med lavest mulig energi. Det antas først at teoremet ikke er korrekt. Det betyr at det må være et annet potensial $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ som gir samme elektrontetthet $\rho(\mathbf{r})$ for grunntilstanden som $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Dette betyr at det må være to hamiltonianer, H og H' , som virker på to bølgefunksjoner, ψ og ψ' , og gir to grunntilstandsenergier, E og E' :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \neq E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$$

Benytter deretter ψ' som en testfunksjon for H , noe som skal gi energi høyere enn grunntilstandsenergien:

$$E < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle = E' + \int \rho(r)(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}.$$

På samme måte benyttes ψ som en testfunksjon på H' :

$$E' < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle = E + \int \rho(r)(V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}.$$

Ved å sette de to ulikhetene sammen får en følgende motsigelse

$$E + E' < E + E'$$

Dermed er teoremet bevist *ad absurdum*. Det finnes ikke to forskjellige eksterne potensial V_{ext} som gir samme ρ .

iii) Tabell over kalkulerte metaller og metalloksider

Tabell 9: Totalenergiberegninger av metaller

Støkiometri	Romgruppe	Antall formelenheter	Totalenergi (eV)	Energi pr formelenhet (eV)
Sc	P6 ₃ mmc	2	-12.660	-6.330
Ti	P6 ₃ mmc	2	-15.506	-7.253
V	Im-3m	1	-8.913	-8.913
Cr	Im-3m	1	-9.476	-9.476
Mn	I4-3m	29	-169.435	-5.843
Fe	Im-3m	1	-8.302	-8.302
Co	Fm-3m	1	-7.085	-7.085
Ni	Fm-3m	1	-5.569	-5.569
Cu	Fm-3m	1	-3.715	-3.715
Zn	P6 ₃ mmc	2	-2.531	-1.266
Y	P6 ₃ mmc	2	-12.931	-6.466
Zr	P6 ₃ mmc	2	-16.954	-8.477
Nb	Im-3m	1	-10.224	-10.224
Mo	Im-3m	1	-10.949	-10.949
Tc	P6 ₃ mmc	2	-20.604	-10.302
Ru	P6 ₃ mmc	2	-18.379	-9.190
Rh	Fm-3m	1	-7.267	-7.267
Pd	Fm-3m	1	-5.179	-5.179
Ag	Fm-3m	1	-2.800	-2.800
Cd	P6 ₃ mmc	2	-1.778	-0.889

Tabell 10: Totalenergiberegninger av metalloksider

Støkiometri	Antall formelenheter	Totalenergi (eV)	Energi pr oksidenhet (eV)
Sc ₂ O ₃	80	-724.610	-45.288
TiO ₂	6	-52.821	-26.411
V ₂ O ₅	14	-115.932	-57.966
Cr ₂ O ₃	10	-86.864	-43.432
MnO ₂	6	-47.514	-23.757
Fe ₂ O ₃	10	-74.640	-37.320
CoO	2	-13.068	-13.068
NiO	2	-11.486	-11.486
Cu ₂ O	6	-27.194	-13.597
ZnO	4	-18.162	-9.081
Y ₂ O ₃	80	-729.043	-45.565
ZrO ₂	3	-26.289	-26.289
NbO	6	-57.750	-19.250
MoO ₃	16	-111.465	-27.866
TcO ₂	12	-97.552	-24.388
RuO ₂	6	-44.129	-22.065
RhO ₂	6	-38.799	-19.399
Pd ₂ O	6	-31.535	-15.768
Ag ₂ O	3	-10.534	-10.534
CdO	2	-7.912	-7.912

Litteraturliste

1. Tu, W.H., Nano-Witch SEM image of crystalline wurtzite zinc oxide (ZnO) nanostructure synthesized via vapor-liquid-solid (VLS) method: National Taiwan University, Taipei, Taiwan.
2. Fujishiro, Y., Miyata, M., Awano, M. and Maeda, K., Characterization of thermoelectric metal oxide elements prepared by the pulse electric-current sintering method. *Journal of the American Ceramic Society* **87**(10), side 1890-1894. (2004).
3. Kim, K.H., Shim, S.H., Shim, K.B., Niihara, K. and Hojo, J., Microstructural and thermoelectric characteristics of zinc oxide-based thermoelectric materials fabricated using a spark plasma sintering process. *Journal of the American Ceramic Society* **88**(3), side 628-632. (2005).
4. Kaga, H., Kinemuchi, Y., Tanaka, S., Makiya, A., Kato, Z., Uematsu, K. and Watari, K., Preparation and thermoelectric property of highly oriented Al-doped ZnO ceramics by a high magnetic field. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* **45**(42-45), side L1212-L1214. (2006).
5. Isobe, S., Tani, T., Masuda, Y., Seo, W.S. and Koumoto, K., Thermoelectric performance of yttrium-substituted (ZnO)₅In₂O₃ improved through ceramic texturing. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **41**(2A), side 731-732. (2002).
6. Kinemuchi, Y., Ito, C., Kaga, H., Aoki, T. and Watari, K., Thermoelectricity of Al-doped ZnO at different carrier concentrations. *Journal of Materials Research* **22**(7), side 1942-1946. (2007).
7. Ong, K.P., Singh, D.J. and Wu, P., Analysis of the thermoelectric properties of n-type ZnO. *Physical Review B* **83**(11). (2011).
8. Ohtaki, M., Araki, K. and Yamamoto, K., High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics. *Journal of Electronic Materials* **38**(7), side 1234-1238. (2009).
9. Morkoç, H. and Özgür, Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH. (2009)
10. Bunn, C.W., *Proceedings of the Physical Society* **47**(836). (1935).
11. Brækken, H. and Jore, C., *Det Norske Videnskabers Skrifter* **Nr. 8**(1). (1935).
12. Heller, R.B., McGannon, J. and Weber, A.H., *Journal of Applied Physics* **21**(1283). (1950).
13. Reeber, R.R., Lattice Parameters of ZnO from 4.2 Degrees to 296 Degrees K. *Journal of Applied Physics* **41**(13), side 5063-&. (1970).

14. Karzel, H., Potzel, W., Kofferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G.M., Mitchell, D.W., Das, T.P., Blaha, P., Schwarz, K. and Pasternak, M.P., Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B* **53**(17), side 11425-11438. (1996).
15. Kisi, E.H. and Elcombe, M.M., Upsilon-Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO Using Powder Neutron-Diffraction. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **45**, side 1867-1870. (1989).
16. Catti, M., Noel, Y. and Dovesi, R., Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**(11), side 2183-2190. (2003).
17. Desgreniers, S., High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B* **58**(21), side 14102-14105. (1998).
18. Gerward, L. and Olsen, J.S., The High-Pressure Phase of Zincite. *Journal of Synchrotron Radiation* **2**, side 233-235. (1995).
19. Jaffe, J.E. and Hess, A.C., Hartree-Fock Study of Phase-Changes in ZnO at High-Pressure. *Physical Review B* **48**(11), side 7903-7909. (1993).
20. Noel, Y., Zicovich-Wilson, C.M., Civalleri, B., D'Arco, P. and Dovesi, R., Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B* **65**(1). (2002).
21. Vesely, C.J. and Langer, D.W., Electronic Core Levels of the IIB-VIA Compounds. *Physical Review B* **4**(2), side 451-462. (1971).
22. Vogel, D., Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical review. B, Condensed matter* **52**(20). (1995).
23. Reynolds, D., Valence-band ordering in ZnO. *Physical review. B, Condensed matter* **60**(4), side 2340. (1999).
24. Lambrecht, W.R.L., Rodina, A.V., Limpijumnong, S., Segall, B. and Meyer, B.K., Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Physical Review B* **65**(7), side 075207. (2002).
25. Jaffe, J.E., LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Physical review. B, Condensed matter* **62**(3), side 1660. (2000).
26. Ashkenov, N., Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics* **93**(1), side 126. (2003).
27. Damen, T., Raman effect in zinc oxide. *Physical review* **142**(2), side 570. (1966).
28. Arguello, C., First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. *Physical review* **181**(3), side 1351. (1969).

29. Bairamov, B., Raman study of the phonon halfwidths and the phonon-plasmon coupling in zinc oxide. *Physica status solidi. B, Basic research* **119**(1), side 227. (1983).
30. Koyano, M., Photoluminescence and Raman spectra of ZnO thin films by Charged Liquid Cluster Beam technique. *Physica status solidi. A, Applied research* **193**(1), side 125. (2002).
31. Venger, E., Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays. *Physica status solidi. B, Basic research* **188**(2), side 823. (1995).
32. Zaoui, A., Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: a theoretical study. *Physical review. B, Condensed matter* **66**(17). (2002).
33. Tsuboi, M. and Wada, A., Optically Active Lattice Vibrations in Wurtzite-Type Crystals of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide. *Journal of Chemical Physics* **48**(6), side 2615-. (1968).
34. Bundesmann, C., Ashkenov, N., Schubert, M., Rahm, A., Wenckstern, H.V., Kaidashev, E.M., Lorenz, M. and Grundmann, M., Infrared dielectric functions and crystal orientation of a-plane ZnO thin films on r-plane sapphire determined by generalized ellipsometry. *Thin Solid Films* **455**, side 161-166. (2004).
35. Manjon, F., Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *Journal of Applied Physics* **97**(5). (2005).
36. Bhandari, C.M. and Rowe, D.M., Thermal Conduction in Semiconductors. New York: John Wiley and Sons Inc. (1988)
37. Kittel, C., Introduction to Solid State Physics. 8th ed., USA: John Wiley and Sons Inc. . side 156. (2005)
38. Florescu, D., High spatial resolution thermal conductivity and Raman spectroscopy investigation of hydride vapor phase epitaxy grown n-GaN/sapphire (0001): Doping dependence. *Journal of Applied Physics* **88**(6), side 3295. (2000).
39. Florescu, D., High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001). *Journal of Applied Physics* **91**(2), side 890. (2002).
40. Florescu, D., Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy. *Applied physics letters* **77**(10), side 1464. (2000).
41. Ibach, H., Solid-state physics: an introduction to principles of materials science 4ed., Berlin: Springer. (2009)
42. Waag, A., Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Materials Science, ed. Springer. Berlin: Springer. (2010)
43. Iwata, K., Fons, P., Niki, S., Yamada, A., Matsubara, K., Nakahara, K. and Takasu, H., Improvement of electrical properties in ZnO thin films grown by radical

- source(RS)-MBE. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **180**(1), side 287-292. (2000).
44. Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D. and Van de Walle, C.G., First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **61**(22), side 15019-15027. (2000).
 45. Vanheusden, K., Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied physics letters* **68**(3), side 403. (1996).
 46. Look, D., Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters* **82**(12), side 2552. (1999).
 47. Van de Walle, C.G., *Physica B* **308-310**(899). (2001).
 48. Van de Walle, C.G., *Physical Review Letters* **85**(1012). (2000).
 49. Strzemechny, Y., Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Applied physics letters* **84**(14), side 2545. (2004).
 50. Morkoç, H. and Özgür, Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH. side 246. (2009)
 51. Morkoç, H. and Özgür, Ü., Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH. side 250. (2009)
 52. Yamamoto, T. and Katayama-Yoshida, H., Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **38**(2B), side L166-L169. (1999).
 53. Yamamoto, T., Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin Solid Films* **420**, side 100-106. (2002).
 54. Nakahara, K., Takasu, H., Fons, P., Yamada, A., Iwata, K., Matsubara, K., Hunger, R. and Niki, S., Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy. *Applied physics letters* **79**(25), side 4139-4141. (2001).
 55. Tsukazaki, A., Saito, H., Tamura, K., Ohtani, M., Koinuma, H., Sumiya, M., Fuke, S., Fukumura, T. and Kawasaki, M., Systematic examination of carrier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N. *Applied physics letters* **81**(2), side 235-237. (2002).
 56. Weng, Z., Huang, Z. and Lin, W., First-principles study of ferromagnetism in Ti-doped ZnO with oxygen vacancy. *Physica B: Condensed Matter* **407**(4), side 743-747. (2012).
 57. Norby, T. and Kofstad, P., Defects and Transport in Crystalline Solids. Oslo: University of Oslo. (2012)
 58. Kröger, F.A. and Vink, H.J., Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, in *Solid State Physics*, S. Frederick and T. David, Editors. 1956, Academic Press. p. 307-435.

59. Goldsmid, H.J., Introduction to Thermoelectricity. Berlin: Springer (2009)
60. Ioffe, A.F., Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. Infosearch, London p. 36. (1957)
61. Sommerfeld, A., On the electron theory of metals due to Fermi statistics. *Zeitschrift Fur Physik* **47**(1-2), side 1-32. (1928).
62. Kim, S.-G., First-principles study of Zn-Sb thermoelectrics. *Physical review. B, Condensed matter* **57**(11), side 6199. (1998).
63. Mahan, G.D. and Sofo, J.O., The best thermoelectric. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, side 7436-7439. (1996).
64. Zhou, J., Optimal Bandwidth for High Efficiency Thermoelectrics. *Physical Review Letters* **107**(22). (2011).
65. Huang, D., Magnetism and clustering in Cu doped ZnO. *Applied physics letters* **92**(18). (2008).
66. Mattila, T., Deep electronic gap levels induced by isovalent P and As impurities in GaN. *Physical review. B, Condensed matter* **58**(3), side 1367. (1998).
67. Kohn, W. and Sham, L.J., *Phys. Rev.* **140**(A), side 1133. (1965).
68. Perdew, J., Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics* **123**(6). (2005).
69. Perdew, J., Burke, K. and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**(18), side 3865-3868. (1996).
70. Perdew, J., Electronic structure of solids '91. *edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991), p. 11.*
71. Blöchl, P.E., Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, side 17953-17979. (1994).
72. Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B* **13**(12), side 5188-5192. (1976).
73. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. and Joannopoulos, J.D., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**(4), side 1045-1097. (1992).
74. Weng, Z.-Z., Effect of oxygen vacancy defect on the magnetic properties of Co-doped ZnO. *Chinese physics B* **20**(2). (2011).
75. Wan, Q., First-principles study of Ag-based p-type doping difficulty in ZnO. *Optical Materials* **30**(6), side 817. (2008).
76. Bjørheim, T., Private discussion, 2012.

77. Özgür, Ü., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **98**(4). (2005).
78. Tang, X., Lü, H., Zhang, Q., Zhao, J. and Lin, Y., Study on interactions between Cadmium and defects in Cd-doped ZnO by first-principle calculations. *Solid State Sciences* **13**(2), side 384-387. (2011).
79. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Central Research and Development Department, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, USA. side 751-767. (1976)
80. Winter, M., WebElements Periodic Table of the Elements. Tilgjengelig fra: <http://www.webelements.com/electronegativity.html>. [siteret 15.05.2012]
81. Ohtaki, M., Enhanced thermoelectric performance of nanostructured ZnO: a possibility of selective phonon scattering and carrier energy filtering by nanovoid structure International Conference on Thermoelectrics. Vol. 25th. side 276. (2006)
82. Demchenko, D., Determining factors of thermoelectric properties of semiconductor nanowires. *Nanoscale Research Letters* **6**(1), side 502. (2011).
83. Liu, C., Thermoelectric properties of ZnO nanowires. A first principle research. *Physics letters. A* **375**(30-31), side 2878. (2011).
84. Goldsmid, H.J., Electronic Refrigeration. Pion, London p. 39. (1986)

Figurliste

Figur 1: Nanostruktur av krystallinsk wurtzitt ZnO syntetisert via VLS-metode. Bildet er tatt med SEM [1]	III
Figur 2: Krystallstruktur av ZnO polytyper. Fra venstre: sinkblende og wurtzitt.....	4
Figur 3: Båndstruktur av ZnO kalkulert ved bruk av LDA. Venstre bilde viser kalkulasjon med vanlig psudopotensial (PP). Høyre bilde viser kalkulasjon gjort med SIC-PP [22].....	6
Figur 4: Valensbånd av ZnO kalkulert ved bruk av ASA med LMTO-metode innenfor LDA. [24]	6
Figur 5: Elektronisk båndstruktur av wurtzitt ZnO (B4-struktur) ved $p=0$, kalkulert med DFT med GGA-funksjonal. Etter Jaffe <i>et al</i> [25]	7
Figur 6: Total tilstandstetthet (DOS) kalkulert med DFT med GGA-funksjonal. Både B4 struktur ved $p=0$ og $p=p_{ti}$ samt B1-struktur ved $p=p_{ti}$ vises. Etter Jaffe <i>et al</i> [25]	8
Figur 7: Schottky- og frenkeldefekt i en ionisk krystall. Pilene indikerer forskyvningen av ionene. I en schottkydefekt havner ionet på overflaten av strukturen. I en Frenkeldefekt flyttes ionet til en interstitiell posisjon.	18
Figur 8: Portretter av ”grunnleggerne” av termoelektrisk effekt. Fra venstre: Thomas Seebeck, Jean Charles Athanase Peltier og Lord Kelvin.....	21
Figur 9: Skjematisk oppsett av en termoelektrisk generator med varmekilde, T_1 , varmesink, T_2 , og variabel resistans, R_L	23
Figur 10: Illustrasjon av dimensjonsløs ytelsesfaktor, ZT_m , mot effektiviteten, η , i en termoelektrisk generator der source og sink er hhv 500 og 400K. Carnotsykluseffektiviteten er 20 %.....	25
Figur 11: Enkelt diagram over energibåndene for metall, halvleder og isolator. Kun valensbånd og ledningsbånd vises, samt ferminivå og båndgap.	26
Figur 12: Analogi gjort av Perdew <i>et al</i> [68] for sammenlikning mellom ”Hartree-verden” og den virkelige verden. Hvert trinn på stigen representerer funksjonaler: Fra enklest (nederst) til mest kompleks (øverst)	34
Figur 13: $3 \times 3 \times 2$ supercelle av wurtzitt ZnO. T. h. vist i ac-planet. T.v. vist i ab-planet.....	39
Figur 14: $2 \times 2 \times 2$ supercelle av wurtzitt ZnO med parametere fra ICSD-26170 før relaksering. Til venstre vises det i ac-planet, til høyre i ab-planet.....	42

Figur 15: Konvergens av wurtzitt ZnO mht <i>cut-off</i> energi mot totalenergi. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens. Systemet er konvergent ved <i>cut-off</i> energi på 550 eV.	44
Figur 16: Konvergens av wurtzitt ZnO mht <i>cut-off</i> energi mot kalkulert trykk, krefter og båndgap. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens.	44
Figur 17: Konvergens av wurtzitt ZnO mht k-punkter mot totalenergi, trykk, krefter og båndgap. Stiplet linje viser kriteriet for konvergens.	45
Figur 18: POSCAR etter ionisk relaksering av wurtzitt ZnO, med kommentarer.	47
Figur 19: Grafisk fremstilling av energidifferansen i ZnVO relativt til ZnO mot økning i supercelle. Logaritmisk skala på y-aksen. Horisontal linje ved 0.1 eV er kriteriet for konvergens, noe som oppnås ved å øke størrelsen på supercellen fra 72u til 108u. 72u er derfor tilstrekkelig.	48
Figur 20: Eksempel på 3x3x2 Zn ₃₅ MO ₃₆ supercelle. Her Zn ₃₅ YO ₃₆ vist i hkl-posisjon 0, 1, 0.	50
Figur 21: Beregnet totalenergi for defektstruktur relativt til perfekt wurtzitt ZnO i metallrike og oksygenrike omgivelser, plottet mot atomnummer Z.	51
Figur 22: Beregnet totalenergi for defektstruktur, med ladning q, relativt til perfekt ZnO i metallrike og oksygenrike omgivelser, plottet mot atomnummer Z. Prikket linje betyr at det ikke er gjort beregninger på disse innskuddsmetallene i ladet tilstand.	53
Figur 23: Dannelsesenergi for metalldefekter (Sc-V) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære.T.h i oksygenrik atmosfære.	56
Figur 24: Dannelsesenergi for metalldefekter (Cr-Ru) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære.T.h i oksygenrik atmosfære.	56
Figur 25: Dannelsesenergi for defekter (Co, Ni, Rh, Cd, Pd, Ag og Cu) i ZnO plottet mot ferminivå. Konstant dannelsesenergi mot ferminivå betyr ingen relativ ladning på defekten. T.v i metallrik atmosfære.T.h i oksygenrik atmosfære.	56
Figur 26: Tilstandstetthet av rent wurtzitt ZnO. Spinnpolarisert kalkulasjon gir opphav til spinn-opp- og spinn-ned-graf i plottet. Linjen ved E=0 viser ferminivå.	58
Figur 27: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser Zn ₃₅ AgO ₃₆ med Ag _{Zn} [×] . Ferminivå ved E=0.	59
Figur 28: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser Zn ₃₅ AgO ₃₆ med Ag _{Zn} [/] . Ferminivå ved E=0.	59

Figur 29: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{36}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.	59
Figur 30: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{36}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\cdot}$. Ferminivå ved $E=0$.	59
Figur 31: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{NiO}_{36}$ med $\text{Ni}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.	60
Figur 32: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MnO}_{36}$ med $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$. Ferminivå ved $E=0$.	60
Figur 33: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{ScO}_{36}$ med $\text{Sc}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.	61
Figur 34: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{TcO}_{36}$ med $\text{Tc}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.	61
Figur 35: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{NbO}_{36}$ med $\text{Nb}_{\text{Zn}}^{\times}$. Ferminivå ved $E=0$.	61
Figur 36: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{RhO}_{36}$ med $\text{Rh}_{\text{Zn}}^{\cdot}$. Ferminivå ved $E=0$.	61
Figur 37: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{ScO}_{36}$ med $\text{Sc}_{\text{Zn}}^{\cdot}$. Ferminivå ved $E=0$.	62
Figur 38: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MoO}_{36}$ med $\text{Mo}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot\cdot}$. Ferminivå ved $E=0$.	62
Figur 39: Plot av totalenergi mot atomnummer for oksygenvakansposisjon relativt til metallsubstituentposisjon i ZnO. Systemet med lavest totalenergi antas å være mest stabil...	65
Figur 40: Polyeder rundt Mn i ZnO med O og Zn som ligander. Kan være grunn til drastisk minking i totalenergi fra lengste avstand til nærmeste nabo. Alle tre bildene viser det samme polyederet rundt samme atom med samme ligander.	66
Figur 41: Til venstre: polyeder rundt yttrium med oksygen som ligand og polyeder rundt Zn, som er nærmeste nabo til oksygenvakansen, med O og Zn som ligander. Til høyre: polyeder rundt yttrium, med oksygen som ligand, ved oksygenvakans som nærmeste nabo. Figuren til venstre er mest stabil.	66
Figur 42: Dannelsesenergier for oksygenvakans mot ferminivå. Nøytrale oksygenvakanser er beregnet mot isovalent metallsubstitusjon, mens divalente oksygenvakanser er beregnet mot aliovalent metallsubstitusjon. Streken av samme farge som ligger lavest i energi er den mest stabile konfigurasjonen.	68

- Figur 43: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CuO}_{35}$ med $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\cdot} + \text{v}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$. Plottet viser helt klart p-doping med en tom defektilstand rett over ferminivå, ved $E=0$ 69
- Figur 44: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{MnO}_{35}$ med $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{v}_{\text{O}}^{\times}$. Plottet n-doping med fylt defektilstand rett under ferminivå, ved $E=0$. Ferminivået befinner seg 0.7 eV under ledningsbåndet. 70
- Figur 45: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CrO}_{35}$ med $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\cdot} + \text{v}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Ferminivå ved $E=0$ 71
- Figur 46: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{CrO}_{35}$ med $\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{v}_{\text{O}}^{\times}$. Fylte defektilstander oppstår i båndgapet, og ferminivået blir dyttet opp i båndgapet. Materialet er derfor kraftig n-dopet/metallisk ledende. Ferminivå ved $E=0$ 71
- Figur 47: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{VO}_{35}$ med $\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot\cdot} + \text{v}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Ferminivå ved $E=0$ 72
- Figur 48: Tilstandstetthet plottet fra DOSCAR etter spinnpolarisert kalkulasjon med VASP. Viser $\text{Zn}_{35}\text{YO}_{35}$ med $\text{Y}_{\text{Zn}}^{\cdot} + \text{v}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$. Elektroner kan eksiteres fra valensbåndet til ledningsbåndet, og viser derfor n-doping. Ferminivå ved $E=0$ 73